CHIMIE COLOIDALĂ

de

Conf. dr. S. ȚILENSCHI

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1964

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Implicarea chimiei moderne într-un număr din ce în ce mai mare de domenii ale științei și tehnicii a antrenat într-o vertiginoasă dezvoltare toate ramurile — chiar și pe cele mai tinere — ale chimiei.

Chimia coloidală sau „știința despre coloizi" este una dintre aceste ramuri.

Primele cărți de chimie coloidală au văzut lumina tiparului în țara noastră începînd din anul 1948, sub formă de traduceri. Între timp, punerea în funcțiune a marilor obiective industriale ale țării și creșterea pînă la dublu a ponderii industriei chimice în ansamblul tuturor industriilor „au creat premisele unui avînt continuu, în ritm susținut, al acestei ramuri esențiale pentru o economie modernă"[1].

Totodată au crescut simțitor și necesitățile de orientare în domeniul științelor chimice cu ajutorul literaturii de specialitate și al învățămîntului.

Cartea de față reprezintă prima încercare mai largă de a răspunde, cu mijloace proprii, la această necesitate, în domeniul chimiei coloidale.

Fiind o formă superioară de organizare a materiei anorganice și, în același timp, forma principală de trecere de la materia neînsuflețită, inertă, la materia vie, coloizii apar nemijlocit, aproape pretutindeni, în procesul producției industriale și agricole.

De aceea, o carte despre coloizi este dinainte destinată unui cerc larg de cititori din toate domeniile activității științifice, tehnice și economice.

În același timp, fiind o știință nouă, intermediară, ca și chimia fizică din care a luat naștere, chimia coloidală interesează foarte mult și pe chimiști, îndeosebi fizicieni.

Chimiștii fizicieni au neglijat pînă în ultimul timp unele probleme ale producției considerînd că, după cum scrie cunoscutul coloidist P. A. Rehbinder: „tratarea lor este de resortul tehnologilor" deși (citățm în continuare): „Lipsa ideilor moderne ale chimiei fizice asupra esenței și mecanismului proceselor duce totdeauna la formalismul tehnic în forma lui cea mai dăunătoare".

Dintre asemenea procese și produse corespunzătoare, care astăzi sînt de resortul chimiei coloidale, putem cita:

— Procesele geologice *de adîncime, procesele* geochimice *de formare și transformare a rocilor în minerale, cum și procesele* pedologice de *formare și pre-*

---

[1]) Gh. Gheorghiu-Dej, *Cuvîntare rostită la Conferința organizației de partid a orașului București*, Editura Politică, București, 1964, p.7.

lucrare a solurilor de la suprafața pămîntului unde: „apare contradicția dintre lumea ordinii din adîncuri și lumea haotică a coloizilor cu aspect gelatinos“ (A. E. Fersman).

— *Procesele de* asimilație *și* dezasimilație, *de schimb și înmulțire a celulelor, de maturizare, macerare, fermentare etc. ale materiilor vegetale și animale.*

— *Fenomenele* meteorologice *și formarea meteorilor atmosferici: ceața, norii, negura, precipitațiile, difuziunea, culoarea albastră și polarizarea prin difuziune a luminii naturale etc.*

— *Procesele* valorificării *înalte a zăcămintelor de minerale și roci prin diferite procedee, ca: flotația, forajul, deparafinarea, dezbenzinarea, electroosmoza, electroforeza, măcinarea umedă (fină), elutrierea, levigația etc.*

— Materialele de construcție, *vechi și noi, lianți, agregate, mortare etc. și procesele de prelucrare a acestora: priza, întărirea, hidrofobizarea etc.*

— Metalele și aliajele, *începînd cu fabricarea și rafinarea, pînă la întrebuințare, trec prin cele mai variate forme coloidale de: agregate, pulberi, pelicule, stări mezomorfe, suprastructuri etc.*

— Ceramica și sticla, *despre care D. I. Mendeleev afirmase încă din secolul trecut că este un coloid.*

— Tratamentul apei, *atît potabile cît și al apelor de alimentare, sau al apelor reziduale și menajere.*

— Administrarea îngrășămintelor *solului și a* antidăunătorilor *sub formă de pulberi, emulsii, granule, aerosoli etc.*

— Produsele industriei alimentare, *începînd cu pîinea și pastele făinoase, produsele zaharoase, jeleurile, siropurile, cremele, bulioanele, gelatinele, margarinele.*

— Produsele textile: *fibrele, țesăturile și prelucrarea lor: curățirea (detergența), mercerizarea, albirea, vopsirea, încrețirea, întinderea, apretarea etc.*

— Materialele plastice, *care sînt aproape în întregime roadele cercetărilor din domeniul chimiei coloidale — baza lor de dezvoltare științifică.*

— *Fabricarea a numeroase produse de larg consum ale* industriei chimice, chimico-farmaceutice *și ușoare cum sînt: hîrtia și celuloza, lacurile și vopselele, chibriturile, cosmeticele, săpunurile etc.*

Tabloul de mai sus, oricît ar părea de vast, este totuși departe de a reda cu fidelitate toate aplicațiile și relațiile chimiei coloidale cu alte domenii. Nici spațiul unei singure cărți, oricît de voluminoase, nu ar putea cuprinde tot acest material. În lucrările de chimie coloidală moderne nu se tratează amănunțit decît fenomenele coloidale, comune în toate aplicațiile coloizilor și principalele forme coloidale, întîlnite mai frecvent în aceste aplicații.

Tratarea după această schemă a chimiei coloidale este firește o sarcină grea pentru autorul care s-a încumetat să o facă și pune în primul rînd problema metodei de tratare.

Autorul a considerat de la sine înțeles că o tratare pur „fenomenologică“ a sistemelor coloidale nu ar avea sens într-o carte de chimie coloidală generală.

Într-o asemenea carte, cum este și cea de față, trebuie întrunite multe domenii care fac astăzi obiectul unor discipline noi, independente, cum sînt de exemplu: coloizii macromoleculari, coloizii de asociație (detergenții), straturile subțiri (filmele), reologia, mecanica fizico-chimică, adsorbția, analiza dispersă și structurală *etc. și numai tratarea cantitativă poate arăta legătura logică, strict matematică, dintre aceste domenii foarte deosebite în aparență.*

Scanned with OKEN Scanner

Toate disciplinele amintite și altele asemănătoare, care nu au fost amintite, tratează procese de transformare a moleculelor și stărilor moleculare.

Cine reunește astăzi, în știință, studiul tuturor acestora?

Fizica, ocupîndu-se numai de transformările care nu afectează compoziția chimică a corpurilor, nu studiază nici structura *și nici* reacțiile chimice.

Studiul stărilor și transformărilor moleculare nu se poate face numai în fizică.

Un întreg și vast domeniu al fizicii și chimiei, domeniul stărilor fizice *(mai ales intermediare) și al transformărilor de stare reprezintă un capitol de știință pe care îl studiază și fizica și chimia, și deseori nici una dintre ele.*

Acest lucru nu este un paradox și nici o negare a științei. Este una dintre consecințele dezvoltării vertiginoase a chimiei, amintite la început.

Materialul imens acumulat în fizică și chimie în legătură cu stările moleculare a încetat la un moment dat de a mai aparține studiului fizicii și chimiei. A devenit o știință nouă.

Nu vom analiza aici orientarea mai profundă, epistemologică, a acestei noi științe.

Sarcina ce ne propunem este mai modestă.

Vom încerca să prezentăm, într-un singur tot, principalele probleme care frămîntă chimia în legătură cu numeroasele stări fizice, cunoscute acum, reunite printr-o teorie comună, științifică, teorie care să reunească nu numai cele trei stări „principale" cunoscute, ci și toate celelalte, cum sînt:

— coloizii propriu-ziși;

— macromoleculele;

— straturile subțiri (filmele);

— stările intermediare din punct de vedere mecanic, cum sînt stările plastice, vîscoase etc.;

— stările mezomorfe, pseudomorfe etc.

Desigur că unde teoria nu a ajuns la un grad suficient de perfecțiune, cum este, de exemplu, cazul reacțiilor chimice coloidale ale proteinelor și a altor produși macromoleculari, fenomenele de structurare ale pseudocoloizilor sau ale sistemelor coloidale solide etc., se va recurge și la tratarea calitativă, fenomenologică sau descriptivă.

Tratarea prin metode fizico-matematice a problemelor chimiei coloidale este însă una dintre cele mai grele sarcini ale chimiei moderne, această tratare fiind cu atît mai grea și cu atît mai laborioasă cu cît sistemele la care se adresează sînt mai mari și mai complicate.

De aceea atragem atenția că, lucrarea de față fiind la prima ediție, nu s-au putut dezvolta în mod egal toate capitolele și îndeosebi acelea privitoare la problemele care mai preocupă și astăzi chimia coloizilor, cum sînt: fenomenele electrice coloidale, termodinamica statistică a amestecurilor, procesele aleatoare coloidale (mișcările browniene, difuziunea etc.), teoria termodinamică și analitică a relaxării etc.

De asemenea, spre a se putea da o dezvoltare mai mare metodelor de preparare, *metodelor de* stabilizare *și* aplicațiilor tehnice *ale coloizilor, au fost dezvoltate, în schimb, mai puțin sau chiar s-au omis în întregime unele metode de laborator pentru măsurarea caracteristicilor cinetice, electrice, superficiale etc., cunoscute de altfel și din chimia fizică.*

Scanned with OKEN Scanner

Este foarte probabil, deci, ca atitudinea autorului față de unele probleme tratate în acest volum să implice în viitor completări sau rectificări, pentru care aducem dinainte mulțumiri celor care ni le vor semnala.

Pentru a face față dificultăților arătate, autorul, pe lîngă o muncă îndelungată de documentare și informare directă, a primit necontenit și sprijinul colectivelor în mijlocul cărora a profesat timp de peste 15 ani, la Universitatea din Cluj și din București.

Aduc aici mulțumiri tinerilor mei foști și actuali colaboratori din aceste colective, cît și studenților care, prin schimbul necontenit de idei, m-au ajutat ca această carte să fie mai accesibilă și mai folositoare.

AUTORUL

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Prefață 5

Lista principalelor simboluri utilizate în text 13

Introducere. Obiectul și importanța chimiei coloidale 15

PARTEA ÎNTÎI

Fenomene coloidale generale

Cap. I. *Teoriile generale ale stărilor de agregare și ale amestecurilor* 21
§ 1. Generalități 21

Cap. II. *Caracteristicile generale ale coloizilor și fenomenele fizice coloidale* 25
§ 1. Caracteristicile generale ale coloizilor 25
a. Numărul particulelor 25
b. Masa particulelor coloide 27
c. Dimensiunile particulelor; polidispersarea 28
d. Forma particulelor coloide .. 32
§ 2. Analiza dispersă. Fenomene fizico-mecanice în sistemele coloide.... 37
a. Cernerea și filtrarea 37
b. Ultrafiltrarea și dializa 37
c. Sedimentarea 42
§ 3. Analiza de sedimentare. (Sedimentometria) 45
a. Sedimentometria gravitațională 45
b. Sedimentometria centrifugală 51
c. Echilibrul de sedimentare 53
§ 4. Aparate de sedimentometrie și aplicațiile sedimentării 56
a. Utilajul sedimentometriei gravitaționale 56
b. Utilajul sedimentometriei centrifugale 59
c. Aplicațiile sedimentometriei 63

Cap. III. *Fenomene cinetice moleculare (fenomene de transport)* 65
§ 1. Fenomene generale de transport 65
a. Difuziunea 65
b. Presiunea osmotică 69
c. Viscozitatea 73
§ 2. Măsurarea experimentală a caracteristicilor cinetice moleculare 80
a. Determinarea coeficientului de difuziune 80
b. Determinarea presiunii osmotice 85
c. Determinarea viscozității 85
§ 3. Fluctuațiile și relaxarea 86
a. Fluctuațiile 86
b. Relaxarea 93
§ 4. Mișcarea browniană de translație și rotație 97
a. Mișcarea browniană de translație 97
b. Mișcarea browniană de rotație. Difuziunea rotațională și dispersarea dielectrică 102
c. Dispersia dielectrică și conductometrică 106
§ 5. Experiențele lui Perrin. Studiul experimental și aplicațiile mișcării browniene 108
a. Metode experimentale 108
b. Experiențele lui Perrin 111
c. Verificările experimentale ale fluctuațiilor 113

Cap. IV. *Fenomenele optice ale sistemelor coloide* 116
§ 1. Absorbția (culoarea) și refracția coloizilor 116
a. Generalități 116
b. Absorbția 116
c. Refracția (simplă) 120
§ 2. Interferența, difracția și polarizarea în sistemele coloide 120
a. Generalități 120
b. Interferența în lame subțiri .. 121
c. Difracția 124
d. Polarizarea luminii 126
§ 3. Efectul Tyndall. Polarizarea luminii în sistemele coloide 129
a. Generalități 129
b. Teoriile efectului Tyndall și ale fenomenului general de difuziune 132

Scanned with OKEN Scanner

§ 4. Aplicaţiile efectului Tyndall 146
a. Difuziunea luminii în soluţii coloide 146
b. Determinarea experimentală a difuziunii soluţiilor (difuziometrie, tyndallmetrie) 150
Cap. V. *Fenomenele electrice coloidale (Electrocapilaritatea şi electrochimia coloizilor)* 157
§ 1. Electricitatea superficială. Conductibilitatea electrică a sistemelor coloide 158
a. Conductibilitatea sistemelor coloide 158
b. Stratul dublu electric superficial 159
c. Energia electrică superficială 161
§ 2. Curba electrocapilară. Potenţialul superficial 162
a. Curba electrocapilară 162
b. Potenţialul superficial. Potenţialul electrocinetic 167
§ 3. Electroforeza şi efectul Dorn 170
a. Electroforeza 170
b. Efectul Dorn 178
§ 4. Electroosmoza, curentul de curgere şi alte fenomene coloidale, electrocapilare 179
a. Electroosmoza 179
b. Curentul de curgere 182
c. Conductibilitatea superficială 184
d. Electroviscozitatea 185
e. Pierderile dielectrice 186
f. Fenomene electrocapilare în gaze 187
g. Electrodializa, electroultrafiltrarea şi electrodecantarea 188

PARTEA A DOUA

Fizico-chimia suprafeţelor

Cap. VI. *Fenomene de suprafaţă* 193
A. Fenomene generale de suprafaţă .. 193
§ 1. Suprafeţe de separaţie şi energie superficială 193
a. Tensiunea superficială a lichidelor (interfaţa lichid-gaz) 194
b. Tensiunea superficială a solidelor (interfaţa solid-gaz) 198
§ 2. Teoriile generale ale energiei supreficiale 202
a. Teoria lui Laplace 202
b. Teoria termodinamică a energiei superficiale (termodinamica suprafeţelor) 204
§ 3. Fenomenele capilare 205
a. Ascensiunea capilară 206
b. Udarea 206
c. Etalarea şi adeziunea 208
§ 4. Măsurarea experimentală a caracteristicilor capilare 210
a. Tensiunea superficială a lichidelor 210
b. Tensiunea superficială a solidelor 213
c. Unghiul de racord 214
d. Suprafaţa specifică 214
B. Straturi subţiri 217
§ 5. Generalităţi 217
§ 6. Caracteristicile generale ale straturilor subţiri şi determinarea lor experimentală 220
a. Dimensiunile straturilor subţiri şi forţele superficiale 220
b. Orientarea moleculelor în stratul superficial 226
c. Alte proprietăţi generale ale filmelor 228
§ 7. Teoriile şi structura straturilor subţiri 233
a. Izoterma straturilor subţirii 233
b. Izoterma straturilor reale. Stările fizice ale filmelor 239
§ 8. Filmele interfaciale şi filmele multiple 243
a. Filmele interfaciale 243
b. Filmele construite. Polistraturile 244
c. Cristale lichide 246
d. Straturile duplex. Straturile multiple de lichid 246
§ 9. Aplicaţiile straturilor subţiri 247
Cap. VII. *Fenomenele de suprafaţă ale amestecurilor. Adsorbţia* 254
§ 1. Generalităţi. Istoric. Clasificare 254
a. Generalităţi 254
b. Istoricul adsorbţiei 255
c. Clasele de adsorbţie 255
d. Caracteristicile generale ale adsorbţiei 257
§ 2. Adsorbţia din mediu omogen 258
a. Teoriile adsorbţiei din mediu omogen 258
b. Regula Traube-Duclaux 263
c. Izobara şi izostera adsorbţiei 266
d. Adsorbţia omogenă la interfaţa lichid-lichid. Regula lui Antonov 267
§ 3. Adsorbţia din mediu eterogen (I). Adsorbţia solid-gaz 269
a. Caracteristicile adsorbţiei gazelor 269
b. Energia şi forţele de asdorbţie 272
c. Adsorbanţii şi caracteristicile adsorbanţilor 275
d. Măsurarea experimentală a caracteristicilor adsorbţiei .. 276

Scanned with OKEN Scanner

§ 4. Izoterma adsorbţiei gazelor şi teoriile adsorbţiei 280
a. Izoterma straturilor monomoleculare de adsorbţie 280
b. Izoterma straturilor polimoleculare de adsorbţie 283
c. Teoria potenţialului de adsorbţie 288
d. Teoria condensării bidimensionale 290
e. Teoria condensării capilare 292
f. Teoria electrică a adsorbţiei şi alte teorii 296
§ 5. Adsorbţia eterogenă (II). Adsorbţia eterogenă a soluţiilor şi adsorbţia cromatografică 297
a. Adsorbţia soluţiilor (adsorbţia lichid-lichid) 297
b. Adsorbţia soluţiilor coloide 304
c. Adsorbţia amestecurilor. Adsorbţia cromatografică 304
§ 6. Adsorbţia specifică. Adsorbţia de schimb şi chemosorbţia 311
a. Adsorbţia polară fără schimb ionic 311
b. Adsorbţia de schimb 311
c. Sitele moleculare 315
d. Chemosorbţia 316
§ 7. Determinarea suprafeţei specifice prin adsorbţie 323

PARTEA A TREIA

Sisteme disperse

Cap. VIII. *Solii liofobi* 330
§ 1. Caracteristici generale, liofilia şi liofobia 330
§ 2. Obţinerea sistemelor coloide. Formarea unei noi faze 331
a. Formarea unei noi faze 332
b. Termodinamica formării unei noi faze. Raza critică 339
§ 3. Aplicaţiile condensării la prepararea solilor şi a altor sisteme disperse 342
a. Reacţiile de dublu schimb .. 343
b. Reacţiile de oxido-reducere .. 344
c. Reacţiile de hidroliză 345
d. Condensarea chimică în prezenţa coloizilor de protecţie 347
e. Prepararea prin condensare fizică 347
§ 4. Prepararea solilor liofobi prin dispersare fizică 348
a. Metode mecanice de dispersare (măcinarea coloidală) 349
b. Dispersarea prin curent electric, ultrasunete şi alţi agenţi fizici 351
§ 5. Dispersarea chimică. Peptizarea 355
a. Generalităţi 355
b. Legile peptizării 358
§ 6. Separarea şi purificarea solilor .. 361
§ 7. Structura şi compoziţia chimică a micelelor liofobe 363
§ 8. Fenomenele de descompunere a solilor liofobi 367
a. Coagularea 367
b. Regulile şi anomaliile coagulării 369
§ 9. Mecanismul coagulării şi stabilitatea. Cinetica coagulării rapide, pericinetice 374
§10. Coagularea lentă şi stabilitatea solilor liofobi 379
a. Stabilitatea fără adaosuri 379
b. Stabilitatea solilor liofobi în prezenţa protectorilor 386

Cap. IX. *Soluţii de polimeri şi solii liofili* 389
§ 1. Caracteristici generale. Clasificarea coloizilor macromoleculari liofili 389
a. Structura şi clasificarea generală a produşilor macromoleculari. Teoriile structurii 390
b. Polidispersarea şi caracteristicile statistice fundamentale ale macromoleculelor 394
§ 2. Termodinamica soluţiilor de polimeri 399
a. Soluţii ideale 399
b. Soluţii neideale. Soluţii regulate 402
c. Soluţii atermice 403
d. Soluţii neregulate şi generale .. 407
§ 3. Coloizii macromoleculari organici 410
§ 4. Compuşi macromoleculari anorganici 414
a. Compuşi macromoleculari cu siliciu 415
b. Compuşi macromoleculari cu alte elemente 420
§ 5. Polielectroliţi coloidali 422
a. Generalităţi 422
b. Presiunea osmotică. Echilibrul de membrană 423
c. Conductivitatea. Efectul Tyndall şi viscozitatea 427
§ 6. Proteinele; polielectroliţi amfoteri 431
a. Proprietăţi şi structură 431
b. Proprietăţi electrochimice. Punctul izoelectric 435
c. Reacţiile chimice coloidale ale proteinelor 439

Cap. X. *Coloizii de asociaţie* (*Solii liofili micelari*) 450
§ 1. Generalităţi. Clasele mai importante de coloizi de asociaţie 450

Scanned with OKEN Scanner

§ 2. Structura micelară şi proprietăţile speciale ale coloizilor de asociaţie 452
§ 3. Structura coloizilor de asociaţie în soluţii concentrate şi schimbările lor de stare 462
§ 4. Coloizii de asociaţie tensioactivi şi netensioactivi. Descrierea claselor mai importante 469
a. Agenţii anionici 469
b. Agenţii cationici şi amfoteri 471
c. Agenţii neionici 472
d. Coloranţi coloidali 474
§ 5. Aplicaţiile generale ale coloizilor de asociaţie 476
a. Udarea 476
b. Adsorbţia 478
c. Solubilizarea 483
d. Acţiunea de spălare (detergenţa) 486
e. Adsorbţia coloranţilor coloidali (vopsirea) 487
f. Flotaţia 487
g. Alte aplicaţii ale agenţilor activi de suprafaţă 488
Cap. XI. *Dispersiile eterogene stabile (pseudocoloizii) şi sistemele coloidale solide* 491
§ 1. Stabilizarea cu agenţi de suprafaţă 491
a. Generalităţi 491
b. Bariera de potenţial datorită stratului dublu electric 493
c. Bariera de potenţial datorită filmului de lichid 494
§ 2. Suspensiile 496
a. Suspensiile lichide diluate 496
b. Aerosolii 497
c. Pastele 501
d. Fenomene de structurare a suspensiilor (noţiuni de reologie) 503
§ 3. Emulsii şi spume 509
a. Emulsiile 509
b. Spumele 513
§ 3. Sisteme coloidale solide 517
a. Sisteme capilare 517
b. Sisteme solide compacte (necapilare) 532
Anexe 539
I. Teoria cinetică moleculară 539
II. Termodinamica 541
III. Optica 547
IV. Electricitatea şi electrochimia .. 548
Index alfabetic 553

Scanned with OKEN Scanner

LISTA PRINCIPALELOR SIMBOLURI

A — amplitudine
A — anion
a — activitate; adsorbţie; constantă de atracţie van der Waals; semiaxă
b — semiaxă
C — capacitate electrică
C — cation
c — concentraţie; viteza luminii în vid
D — coeficient de difuziune
d — diametru; distanţă; grosime (a particulelor)
d — diferenţială
∂ — diferenţială parţială
E — energie; modul de elasticitate longitudinal
e — baza logaritmilor naturali
e — sarcina electrică elementară
F — coeficient de frecare hidrodinamic molar; energie liberă Gibbs (entalpie liberă)
$\mathfrak{F}$ — constanta lui Faraday
f — coeficient de frecare hidrodinamic molecular; coeficient de activitate
G — activitate capilară; modul de elasticitate transversal (alunecare)
g — acceleraţia căderii (libere)
H — entalpie; coeficient de difuziune molecular (optic)
h — înălţime; coeficient de difuziune Rayleigh
I — intensitatea luminii
i — intensitatea curentului; unghi de incidenţă
J — tărie ionică
j — număr de molecule
K — constanta de echilibru; constantă (în general)
k — constanta lui Boltzmann
L — inductanţă; lungime totală
l — lungime
M — masă moleculară
m — masă de particule (molecule, particule); concentraţie molară
N — fracţie molară; număr de particule, molecule
N — numărul lui Avogadro
$\mathfrak{P}$ — probabilitate
P — polarizare
p — presiune
Q — cantitate de căldură
q — sarcină electrică; coordonată; număr
R — rază (sferă); constanta universală a gazelor perfecte
$\mathfrak{R}$ — coeficientul Rayleigh
r — rază (cerc); coordonată; grad de polimerizare
S — entropie
s — suprafaţă
s_{sp} — suprafaţă specifică
s^* — suprafaţa specifică moleculară
s_M — suprafaţă specifică molară
T — temperatura absolută
t — timp; temperatură centesimală
U — energie internă
u — mobilitate
φ — volum parţial molar; fracţie de volum
V — volum; potenţial volta
v — viteză
W — energie
w — greutate
X — coordonată
x — spaţiu; număr de moli; variabilă independentă

Scanned with OKEN Scanner

z — valenţă (număr de ~) / număr

α — coeficient de repartiţie / coeficient (în general) / polarizabilitate, deformabilitate moleculară

β — unghi / coeficient de compresibilitate / factor de accelerare centrifugal

Γ — adsorbţie absolută pe cm^2 sau A^2

Γ_∞ — adsorbţie maximă

γ — conductivitate / coeficient de activitate / coeficient de fugacitate

Δ — operator diferenţial Laplace / diferenţă finită / fluctuaţie

δ — diametru molecular

ε — permitivitate (constantă dielectrică)

ε_s — sarcină (densitate) electrică superficială

ζ — potenţial electrocinetic

η — viscozitate

Θ — coeficient de difuziune rotaţională

θ — unghi de racord

χ — grosimea păturii compensatoare electrice sau a învelişului ionic

Λ — conductivitate echivalentă

λ — lungime de undă / drum liber mijlociu

μ — potenţial chimic / permitivitate magnetică / moment dipolar / micron

ν — număr de particule / frecvenţă

π — raportul circumferinţă : diametru / presiune osmotică / presiune bidimensională

ρ — densitate

σ — tensiune superficială

τ — perioadă de relaxare / coeficient de turbiditate

φ — fluiditate / unghi de fază

Φ — potenţial Galvani

ξ — coeficient de frecare rotaţională

ψ — potenţial superficial

INTRODUCERE

OBIECTUL ŞI IMPORTANŢA CHIMIEI COLOIDALE

Chimia coloidală este ramura chimiei care se ocupă cu studiul soluţiilor coloidale şi al unor sisteme asemănătoare, numite în general *sisteme coloide* sau *coloizi*.

Multe proprietăţi importante ale coloizilor, uneori contrare, în aparenţă, celor mai fundamentale legi ale fizicii, sînt cunoscute şi din viaţa de toate zilele.

Observarea atentă şi studiul sistematic al microcosmului a condus totdeauna la lărgirea orizontului cunoaşterii fenomenelor din natură. Însăşi chimia modernă a luat naştere, astfel, prin analiza aprofundată a microcosmului şi prin identificarea elementelor sale constitutive: atomi, molecule etc.

Chimia, deşi are ca obiect studiul substanţelor, nu este totuşi în măsură să studieze toate corpurile, care sînt, de cele mai multe ori, amestecuri formate din foarte multe substanţe.

Unul dintre obiectivele cele mai importante ale chimiei coloidale este de a completa chimia cu studiul unor sisteme şi al unor proprietăţi pe care chimia clasică nu le-a putut studia, deşi tocmai aceste proprietăţi şi sisteme sînt deseori cele mai importante.

Denumirea de coloizi a fost dată, pe la 1861, de Th. Graham cu scopul de a distinge, astfel, substanţele asemănătoare cleiului (grec κολλα = clei), pe care acelaşi fizician le-a separat prima dată de celelalte substanţe însoţitoare (numite tot de către Graham, „cristaloizi") prin procedeul dializei. Pentru acest motiv Graham este considerat şi astăzi drept întemeietor al chimiei coloidale.

Cele dintîi noţiuni despre coloizi şi despre procesele coloidale au fost cunoscute încă din cele mai vechi timpuri. Sînt indicii sigure că atît vechii babilonieni, egipteni, fenicieni şi chinezi, cît şi indienii şi grecii antici, cunoşteau unele fenomene şi sisteme studiate acum în chimia coloidală.

Chiar şi în timpurile moderne, coloizii au fost observaţi şi studiaţi înaintea lui Graham (Richter, Selmi, Faraday, Borşciov etc.), soluţiile coloide fiind menţionate şi de M. V. Lomonosov, în primul său manual de chimie fizică, sub numele de „soluţii vîscoase".

Această ultimă denumire corespunde mai bine realităţii decît cea de coloizi, aceştia nefiind, după cele ce se cunosc în prezent, nişte substanţe, cum i-a considerat Graham, ci o stare foarte divizată (dispersată), în care se poate afla orice substanţă.

Faptul acesta nu a fost remarcat, însă, în chimia modernă decît mult mai tîrziu (D. I. Mendeleev, 1890, P. P. Weimarn, 1907), fiind verificat apoi şi prin experienţe directe, cu ajutorul ultramicroscopului inventat

de Siedentopf şi Zsigmondy în 1903; cu această dată începe studiul propriu-zis, ştiinţific, al coloizilor.

De la începutul acestui secol s-au mai făcut încă patru mari descoperiri fundamentale în această ştiinţă. Astfel s-au descoperit fenomenul statistic al *fluctuaţiilor*, *coloizii de asociaţie*, *straturile de adsorbţie* şi *compuşii macromoleculari*.

La dezvoltarea chimiei coloizilor în aceeaşi perioadă au contribuit foarte mult chimiştii şcolii sovietice: A. V. Dumanski, N. P. Peskov, S. M. Lipatov, P. A. Rehbinder, M. M. Dubinin, S. Z. Roghinski, B. V. Dereaghin şi alţi continuatori ai vechii şcoli ruse de chimie, care a dăruit în trecut, chimiei coloizilor, unele dintre cele mai fundamentale descoperiri: adsorbţia, electroforeza, electroosmoza, caracterul de fază al coloizilor, adsorbţia cromatografică.

În tabela care urmează se rezumă aceste etape prin datele mai importante.

Etapele dezvoltării chimiei coloidale (cronologic)

1765 Benjamin Franklin,	descoperă grosimea foarte mică şi mobilitatea filmelor de ulei depuse pe apă.
1787 T. E. Lovit,	descoperă adsorbţia coloranţilor din soluţie, pe cărbune.
1807 F. E. Reiss,	descoperă electroforeza şi electroosmoza.
1827 Robert Brown,	descoperă mişcarea browniană.
1837 Ascherson,	descoperă peliculele de proteine depuse pe particule de ulei.
1847 Francesco Selmi,	descoperă peptizarea şi denumeşte coloizii „pseudosoluţii".
1850 Thomas Way,	descoperă reacţiile de schimb ionic din sol.
1857 Michael Faraday,	descoperă difuziunea luminii în solii de aur.
1859 G. Quincke,	descoperă curentul electric de curgere.
1860 I. G. Borşciov,	descoperă difuziunea particulelor coloide în soluţii şi caracterul polifazic al acestora.
1861 Thomas Graham,	descoperă dializa şi propune numele de „coloizi".
1871 William Thomson,	pune bazele termodinamicii suprafeţelor.
1871 John Tyndall,	descoperă efectul Tyndall.
1871 J. W. Rayleigh,	descoperă fenomenul optic, general, de difuziune a luminii.
1873 G. Lippmann,	descoperă polarizarea electrică superficială a mercurului.
1876 J. W. Gibbs,	pune bazele termodinamicii fazelor şi adsorbţiei.
1877 C. Nägeli,	descoperă unităţile micelare ale coloizilor.
1879 R. Helmholtz,	descoperă formarea stratului dublu electric.
1880 F. P. Dorn,	descoperă efectul Dorn, sau curentul de sedimentare.
1881 E. Duclaux - J. Traube,	descoperă regula scăderii tensiunii superficiale a soluţiilor de substanţe tensioactive.
1882 Schulze-Hardy,	descoperă regula valenţei la coagulare.
1888 Fr. Hofmeister,	descoperă regula coagulării solilor liofili.
1888 J. van Bemmelen,	descoperă histereza şi discontinuităţile adsorbţiei vaporilor în geluri.
1891 Agnes Pockels,	descoperă efectul de variaţie a tensiunii superficiale cu grosimea filmelor de ulei.
1895 G. Krafft,	descoperă solubilitatea anormală a soluţiilor de săpun.
1898 G. Bredig,	prepară dispersii metalice prin descărcări electrice.
1903 Siedentopf şi, Zsigmondy R.,	inventează ultramicroscopul.
1904 M. S. Ţvet,	descoperă adsorbţia cromatografică.
1905 Albert Einstein,	descoperă fluctuaţiile şi legea mişcării browniene.

Scanned with OKEN Scanner

1906 M. Smoluchowski,	descoperă fluctuaţiile, legile potenţialului electrocinetic şi ale coagulării.
1908 Jean Perrin,	determină numărul lui Avogadro prin şase metode coloidale diferite.
1908 G. Mie,	descoperă efectul Mie al polarizării optice.
1909 W. Spring,	descoperă acţiunea stabilizatoare a soluţiilor de săpun.
1910 G. Gouy,	descoperă stratul dublu difuz.
1911 P. P. Weimarn,	descoperă generalitatea stării coloidale.
1911 F. G. Donnan,	descoperă echilibrul de membrană.
1912 J. W. Mc Bain,	descoperă fenomenul de asociaţie al moleculelor de săpun.
1913 A. Reichler,	prepară primul detergent $C_{16}H_{33}SO_3H$.
1916 Irving Langmuir,	inventează balanţa bidimensională, descoperă straturile de adsorbţie şi izoterma lor.
1922 H. Staudinger,	descoperă structura macromoleculară a cauciucului, prima substanţă macromoleculară cunoscută.

Unele aplicaţii ale chimiei coloidale s-au dezvoltat de la început şi în ţara noastră: dezbenzinarea gazelor petroliere prin adsorbţie, flotarea minereurilor prin spume, decolorarea şi rafinarea zahărului, purificarea medicamentelor şi a altor substanţe prin adsorbţie etc.

Concomitent cu aceste aplicaţii, unii chimişti şi fizicieni romîni ca Acad. E. Angelescu, Prof. N. Bărbulescu etc. au adus şi contribuţii teoretice fundamentale, cunoscute de mult peste hotare, la studiul sistemelor şi fenomenelor coloidale.

Dezvoltarea cea mai mare a luat-o chimia coloidală, ca şi celelalte ramuri ale ştiinţei şi tehnicii noi, abia după schimbarea radicală a condiţiilor economice sociale din Romînia. Numărul foarte mare de aplicaţii industriale şi tehnice ale coloizilor, care vor fi prezentate în această lucrare, a favorizat şi dezvoltarea ştiinţei coloizilor într-o măsură necunoscută înainte în ţara noastră.

Ce se înţelege astăzi prin coloizi şi care este scopul chimiei coloizilor

Pentru ca un sistem fizico-chimic să poată fi considerat un coloid propriu-zis, el trebuie să satisfacă două condiţii evidente:

— să fie format din cel puţin două componente, dintre care măcar unul în stare condensată (lichid sau solid)[1];

— cele două componente să fie separate printr-o suprafaţă mare, astfel organizată, încît părţile care compun sistemul — mediul şi faza — să nu fie independente.

Studiul sistemelor coloide sau microeterogene este deci strîns legat de termodinamica fazelor şi a amestecurilor, cum şi de termodinamica suprafeţelor, ale căror baze au fost puse în cea de-a doua jumătate a secolului trecut (J. W. Gibbs, 1870—1900).

---

[1]) În unele stări critice se pot forma în mod trecător sisteme coloidale şi cu un singur component (polifazice), dar şi în acest caz, pentru ca sistemul să fie stabil, trebuie să i se adauge o altă substanţă, stabilizatoare (v. Cap. VIII).

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea de față cuprinde, pe lîngă studiul sistemelor coloide, și studiul fenomenelor fizico-chimice de suprafață. De aceea, lucrarea a fost împărțită în trei părți deosebite :

— partea întîi : Fenomenele coloidale generale ;
— partea a doua : Fizico-chimia suprafețelor :
— partea a treia : Soluțiile coloide și alte sisteme disperse.

Chimia coloizilor mai poate fi tratată, desigur, și în alte moduri. Împărțirea de mai sus nu este rigidă, dar se întîlnește în prezent tot mai mult.

Fenomenele de suprafață nu pot fi tratate fără sistemele coloide, cel puțin pentru exemplificare, iar sistemele coloide nu pot fi tratate fără fenomenele generale de suprafață, prin care se manifestă.

Confruntarea acestor două categorii de noțiuni va putea face să dispară convingerea care mai dăinuiește și acum, uneori, cu privire la deosebirile dintre chimia coloizilor propriu-ziși și capilaritate, adsorbție etc.

Scanned with OKEN Scanner

Partea întîi

FENOMENE COLOIDALE GENERALE

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

TEORIILE GENERALE ALE STĂRILOR DE AGREGARE ȘI ALE AMESTECURILOR

Cele mai apropiate noțiuni comune legate de coloizi sînt noțiunile de *amestec* și *stare*, orice substanță fiind capabilă să devină, în anumite condiții, un coloid.

Din această cauză, studiul coloizilor propriu-ziși este precedat, în cele ce urmează, de o recapitulare a principiilor stabilite în chimie și în fizică asupra stărilor fizice (fazelor) și asupra amestecurilor de substanțe.

§ 1. GENERALITĂȚI

Definiții: sistem, fază, interfață, amestec, soluții, sisteme disperse omogene, eterogene și microeterogene, coloizi.

Necesitățile de studiu au impus întotdeauna științei să izoleze din mediul înconjurător numai anumite părți sau „domenii" limitate. O porțiune limitată din lumea înconjurătoare, căreia i se aplică legile fizicii și chimiei, se numește sistem fizico-chimic sau sistem.

O categorie importantă de sisteme fizico-chimice sînt *sistemele disperse* de care se ocupă în mod deosebit chimia coloidală (v. mai jos caracterizarea mai completă a acestor sisteme).

Substanțele chimice sau indivizii chimici dintr-un sistem se numesc *componentele sistemului*.

Un sistem în care toate componentele sînt într-o stare unică de agregare, fără discontinuități în cuprinsul său, se numește *sistem monofazic* sau *fază*.

Dacă într-un sistem sînt treceri sau zone de discontinuitate, sistemul este *polifazic*. Un sistem este, deci, polifazic, chiar atunci cînd toate fazele sînt în aceeași stare de agregare, dacă între fazele respective sînt zone de discontinuitate.

Zonele de discontinuitate dintre faze au, în general, forma de suprafață și se numesc *suprafețe de separație* sau *interfețe*.

În mod analog se denumesc *interlinii* intersecțiile dintre două suprafețe și *interpuncte* intersecțiile dintre două interlinii.

Aceste zone de discontinuitate se tratează numai în anumite capitole speciale (v. Cap. VII) fiind mai puțin cunoscute.

Interfețele se denumesc după stările de agregare a fazelor între care se găsesc: solid-lichid, solid-solid etc., fiind în total în număr de cinci interfețe reale deosebite: *s-s*, *s-l*, *l-l*, *s-g*, *l-g*. Gazele, în condiții obișnuite de presiune și de temperatură, nu pot prezenta zone de discontinuitate.

Scanned with OKEN Scanner

Interfeţele se deosebesc, de asemenea, şi după *starea discontinuă* sau *continuă* a fazelor între care se formează, nu numai după starea de agregare a acestora.

Sistemele polifazice în care una sau mai multe faze sînt discontinue şi au o interfaţă apreciabilă se numesc *sisteme disperse*. Faza continuă a unui sistem dispers, aflată în cantitatea cea mai mare în sistemul respectiv, se numeşte *mediu de dispersie*, iar fazele dispersate se numesc *dispersoizi*.

Sistemele disperse se împart, în general, atît după starea de agregare, cît şi după starea de dispersare a fazelor componente, în nouă categorii principale, fiecare din aceste categorii fiind caracterizate printr-o anumită interfaţă.

Clasificarea generală a sistemelor disperse după starea de agregare şi starea de dispersare a fazelor componente şi interfaţa caracteristică

Mediul de dispersie (faza continuă)	Faza dispersată (dispersoidul)	Interfaţa caracteristică	Denumirea — Exemple
Lichid	Solid	*l — s*	Soli, suspensii
	Lichid	*l — l*	Emulsii
	Gaz	*l — g*	Emulsii gazoase, spume diluate
Solid	Solid	*s — s*	Soli solizi, pirosoli
	Lichid	*s — l*	Incluziuni minerale, geluri
	Gaz	*s — g*	Bureţi şi spume solide, geluri uscate
Gaz	Solid	*g — s*	Aerosoli, fum
	Lichid	*g — l*	Ceaţă
	Gaz	*g — g*	Amestecuri moleculare (soluţii propriu-zise)

Sistemele monofazice (fazele) sînt *sisteme omogene*, iar cele polifazice sînt *sisteme eterogene*.

În conformitate cu definiţiile de mai sus, orice porţiune omogenă a unui sistem eterogen se numeşte *fază*, sistemele eterogene fiind formate totdeauna din cel puţin două faze separate între ele prin interfeţe.

Interfeţele sau zonele de discontinuitate dintre faze pot fi neglijate, dacă sînt foarte mici în raport cu restul sistemului. În fizica şi termodinamica clasică, interfeţele au fost neglijate în mod sistematic, confundîndu-se cu una dintre fazele pe care le separă.

Interfeţele sînt, totuşi, sediul unor fenomene cu totul specifice, cum sînt şi fenomenele capilare cunoscute din fizica clasică, numite, în general, fenomene de suprafaţă.

Cînd fenomenele de suprafaţă au putut fi studiate mai amănunţit şi întinderea suprafeţelor respective a putut fi măsurată, interfeţele au trebuit să fie luate în consideraţie şi sistemele respective, cu o suprafaţă de separaţie apreciabilă, au fost numite sisteme micro- sau ultramicroeterogene (v. Cap.II).

Scanned with OKEN Scanner

Chimia coloizilor studiază îndeosebi aceste sisteme micro- şi ultramicroeterogene.

Se observă că şi sistemele omogene posedă o suprafaţă apreciabilă (în raport cu sistemul respectiv), cum este suprafaţa moleculelor, pe baza căreia Maxwell a calculat prima dată lungimea drumului liber mijlociu molecular [v. Anexa, relaţia (I. 3)].

Totuşi, suprafaţa unei singure molecule independente nu poate fi determinată decît aproximativ, prin calcul, şi are numai o semnificaţie matematică, forma ei reală fiind nedeterminată, din cauza mişcărilor neîncetate ale moleculei şi ale electronilor respectivi.

Din această cauză, în sistemele formate din molecule independente (cum sînt gazele), principalele fenomene care se studiază sînt fenomenele cinetice-moleculare, sistemele respective numindu-se sisteme omogene, chiar atunci cînd sînt formate din mai multe componente. Asemenea amestecuri de mai multe componente dar cu o singură fază, se mai numesc şi amestecuri moleculare sau soluţii, spre deosebire de amestecurile micro- sau ultramicroeterogene, care se numesc *soluţii coloide*, *soli* sau *coloizi*.

În „soluţiile" coloide propriu-zise, fazele dispersoidului sînt geometric independente şi se numesc *particule coloide*.

Particulele unor sisteme disperse pot avea o suprafaţă de separaţie totală tot atît de mare ca şi suprafaţa de separaţie a soluţiilor coloide şi fără a fi independente (geometric).

Asemenea amestecuri se numesc amestecuri sau *dispersii coerente*, spre deosebire de celelalte care se denumesc amestecuri sau *dispersii corpusculare* (incoerente).

Tot astfel pot fi şi soluţii coloidale în care fiecare particulă este o moleculă de polimer (macromoleculă). Astfel de soluţii posedă şi ele proprietăţi coloidale şi se numesc soluţii de polimeri.

La unele soluţii de polimeri, toate componentele sînt polimerii aceluiaşi monomer. Asemenea sisteme se denumesc *izodisperse*, spre deosebire de cele comune care se denumesc atunci *heterodisperse*.

Suprafaţa de separaţie a soluţiilor de polimeri nu are, în general, un sens fizic real, soluţiile de polimeri fiind sisteme omogene ca şi soluţiile propriu-zise.

Totuşi, numărul şi masa macromoleculelor fiind tot atît de mari ca şi ale celorlalte sisteme coloide cu o suprafaţă de separaţie *reală*, soluţiile de polimeri au comportări asemănătoare cu acelea ale solilor, datorite în special numărului de legături (atomi de contact) cu mediul care, de multe ori, întrece pe acela al soluţiilor coloide propriu-zise, şi fenomenelor de fluctuaţie şi relaxare (v. §1 a şi b).

Sistemele disperse corpusculare şi coerente, eterogene sau omogene macromoleculare sau micromoleculare, dar cu o suprafaţă de separaţie apreciabilă, se denumesc în general *sisteme coloide* şi fac obiectul de studiu al chimiei coloidale.

Scanned with OKEN Scanner

Ele urmează în acelaşi timp cu legile şi principiile chimiei coloidale, legile şi relaţiile generale ale chimiei fizice care se presupun cunoscute şi sînt date doar rezumate în Anexa de la sfîrşitul cărţii.

BIBLIOGRAFIE [1])

Alexander, A. E., Johnson, P. *Colloid Sscience.* Oxford, Clarendon Press, 1950
Condon, E. U. *Handbook of Physics.* New York, Mc. Grow, 1955.
Edelmann, K. *Lehrbuch der Kolloidchemie.* Vol. I, Berlin, Verlag Wissenschaften, 1962.
Frenkel, J. I. *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.* Berlin, Verlag Wissenschaften, 1957
Freundlich, H. *Kapillarchemie.* 2 vol. Leipzig, Akad. Verlag, 1930—1932.
Gibbs, J. W. *Colected Works.* 2 vol. New York, Longmans, 1928.
Havemann, R. *Einführung in die chemische Thermodynamik.* Berlin, Verlag Wissenschaft. 1957.
Jellinek, K. *Lehrbuch der Physikalischenchemie.* 5 vol., Stuttgart, Enke, 1928—1937.
Karapetianţ, M. H. *Termodinamica chimică* (trad. din l. rusă), Ed. 2. Bucureşti, Editura tehnică, 1956.
Kireev, V. A. *Chimie fizică* (trad. din l. rusă), Ed. 2. Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
Kompaneieţ, A. S. *Theoretical Physics.* Moscova, I.L., 1961.
Kruyt, H. R. *Colloid Science.* 2 vol. New York, Elsevier, 1960.
Levici, V. G. *Introducere în fizica statistică* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică,1954.
Lottermoser, A., Kalauch, C. *Kurze Einführung in die Kolloidchemie.* Ed. 3, Dresden. Steinkopff, 1954.
Partington, J. R. *An advanced Treatise on Physical Chemistry.* 5 vol. Londra, Longmans. 1951.
Perrin, J. *Les Atomes.* Paris, F. Alcan, 1936.
Ruţkov, A. P. *Chimie coloidală* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1960.
Самойлович А. Г., *Термодинамика и статическая, физика,* Москва, Гостехиздат, 1953.
Staudinger, H. *Organische Kolloidchemie.* Braunschweig, Vieweg Verlag, 1950.
Wien, W., Harms, F. *Handbuck d. Experimental Physik.* 25 vol. Leipzig, Akad. Verlag. 1926—1937.
Wolkenstein, M. W. *Struktur u. physikalische Eigenschaften der Molekūle.* Berlin, Verlag B. G. Teubner, 1960.
Пасынский, А. Г., *Коллоидная химия.* 2 изд., Москва, высшая школа, 1963,
Prigogine, I., Defay, R. *Chemische Termodynamik,* Leipzig, Verl. Grundstoffindustrie, 1962.

[1]) Lucrările autorilor citaţi în text, dar care nu sînt menţionaţi în această bibliografie, se găsesc în bibliografiile celorlalte lucrări menţionate la sfîrşitul capitolului respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

CARACTERISTICILE GENERALE ALE COLOIZILOR ȘI FENOMENELE FIZICE-COLOIDALE

Sistemele coloide posedă, printre proprietățile lor, o serie de proprietăți mai generale, caracteristice tuturor categoriilor de coloizi. Dintre aceste caracteristici, în capitolul de față se vor studia acelea care se pot măsura, experimental, în mod nemijlocit, cum sînt: *numărul*, *dimensiunile* (geometrice), *masa* și *forma* particulelor.

Tot în acest capitol se vor trata și primele fenomene coloidale mai simple, și anume fenomenele fizico-mecanice.

§ 1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE COLOIZILOR

a. **Numărul particulelor.** Primele observații directe asupra particulelor coloide s-au făcut cu ajutorul ultramicroscopului inventat de Siedentopf și Zsigmondy (fig. II.1). Cu acest aparat optic, particulele coloide nu pot fi observate însă decît prin urma luminoasă lăsată de fiecare particulă, ca urmare a efectului Tyndall (v. Cap. IV). De aceea, prima caracteristică a particulelor coloide care s-a putut studia direct, experimental, a fost *numărul particulelor*.

Prin locul lor, intermediar, între soluțiile moleculare și amestecurile mecanice (eterogene), coloizii posedă un număr de particule mai mic decît al soluțiilor moleculare, dar totuși considerabil, fiind verificat și direct, experimental, în modul arătat.

Știind că o soluție propriu-zisă de concentrație mijlocie, de exemplu 1 mol/l, conține circa 6.10^{20} molecule/ml, un volum egal de soluție coloidă, cu aceeași concentrație gravimetrică, trebuie să conțină între minimum 10^{10} și 10^{20} particule/ml.

Prima consecință de ordin general a acestui fapt este că, avînd un număr foarte mare de particule, sistemele coloide se supun legilor și relațiilor fizicii statistice.

Astfel, în conformitate cu relația (II. 29) din Anexă (relația Boltzmann), atunci cînd se trece de la o soluție simplă, moleculară, la un alt sistem cu un număr inferior de particule, entropia și deci stabilitatea acelui sistem vor fi mai mici. Chiar și în soluțiile de polimeri, deoarece ele sînt formate din același număr de particule, se produc manifestări tipice de instabilitate, datorite unor cauze cinetice și fluctuațiilor și relaxării (v. Cap. III. § 3 și Cap. IX § 1). În consecință, sistemele coloide sînt sisteme instabile, instabilitatea și deze-

chilibrul termodinamic sau cinetic fiind o caracteristică fundamentală a tuturor coloizilor propriu-zişi.

Din starea de dezechilibru sau de pseudoechilibru (echilibru instabil), sistemele coloide pot fi scoase prin diferite fenomene de *învechire* (îmbătri-

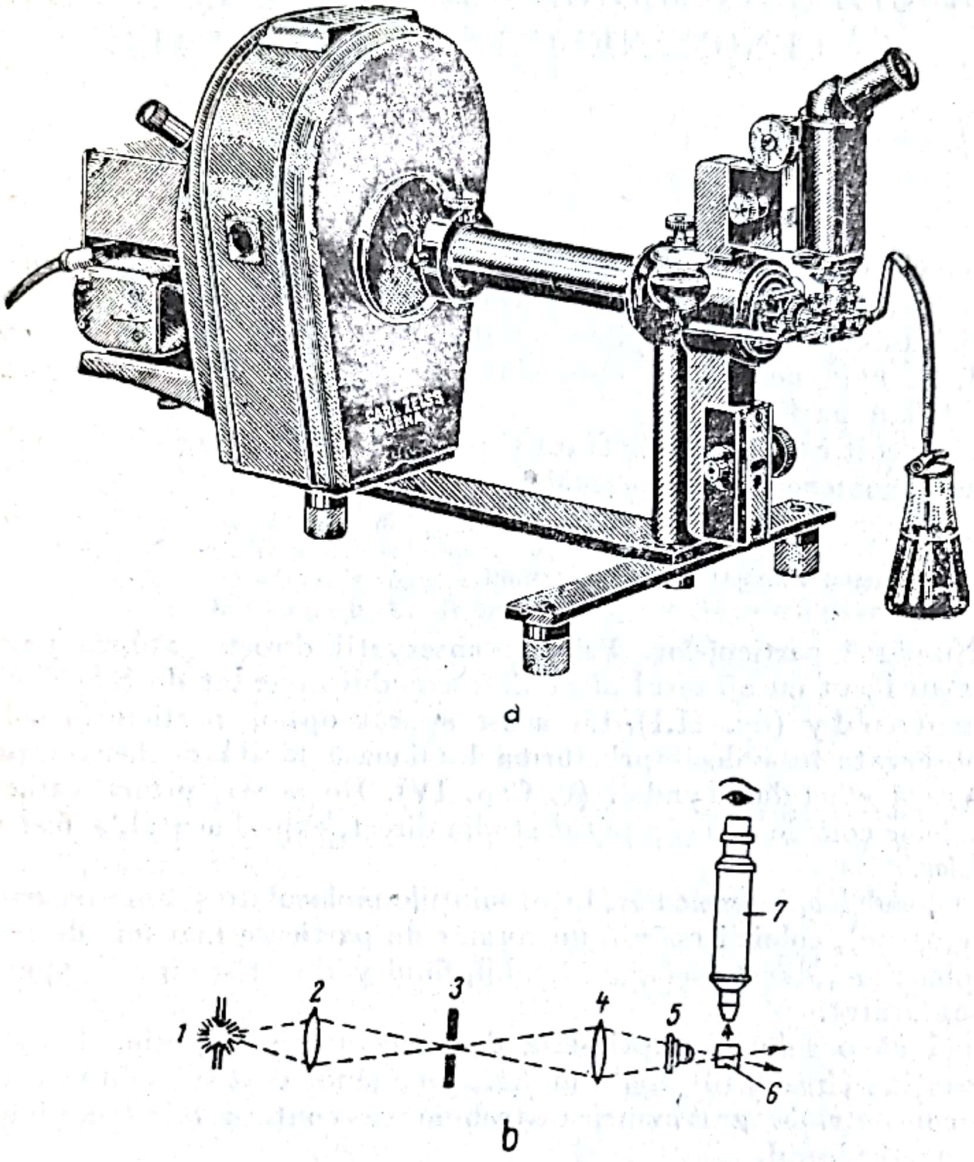


Fig. II.1 Ultramicroscopul cu fantă Siedentopf-Zsigmondy :
a — aspect exterior; *b* — principiu de funcţionare : *1* — sursa de lumină; *2*, *4* — lentile; *3* — fantă; 5 — obiectiv; 6 — cuvă; 7 — microscop.

nire), *destindere*, *relaxare* etc., unul dintre scopurile principale ale chimiei coloidale fiind de a studia modul în care sistemele respective pot fi menţinute sau scoase din starea de dezechilibru.

Tot din cauza numărului de particule mai mic, dar suficient de mare din punct de vedere statistic, coloizii mai au şi o altă proprietate fundamentală deosebit de importantă în toate comportările lor.

Considerînd o soluţie coloidă foarte diluată, cum este cea de mai sus, care conţine 10^{10} particule/ml, într-un μ^3 din această soluţie nu se vor găsi decît

10^{-2} particule. Cu alte cuvinte va trebui să se facă cel puțin 100 de observații diferite la ultramicroscop, sau la microscopul electronic, asupra soluției respective, pentru a surprinde, în spațiul considerat, o singură particulă.

Concentrația soluțiilor coloide variază deci, sau fluctuează, chiar în timpul observațiilor curente, din cauza agitației termice a moleculelor (v. Cap. III). Acest nou fenomen statistic, *fluctuațiile*, este de asemenea o caracteristică fundamentală a coloizilor, care va fi studiată în capitolul următor (§ 3).

Experimental, numărul de particule se determină prin metode *optice* (ultramicroscopie, nefelometrie, turbidimetrie etc.) și prin toate metodele de *analiză dispersă*, care vor fi descrise în continuare (§ 2).

b. Masa particulelor coloide. Cunoscînd numărul de particule dintr-un volum dat, se poate deduce imediat și o a doua caracteristică a particulelor coloide : *masa*, din care rezultă apoi, în anumite cazuri mai simple, și *dimensiunile geometrice* (diametru, volum, suprafață etc.).

Fie de exemplu, o soluție coloidă conținînd n particule cu masa totală G. Dacă sistemul considerat este format din particule cu aceeași dimensiune, fiind un sistem monodispers, masa m a unei particule se află imediat din relația evidentă :

$$m = \frac{G}{n},$$

și, dacă particulele sînt sferice sau au aceeași grosime în toate direcțiile — fiind izodiametrice sau izometrice, se poate afla și grosimea respectivă (diametrul), conform relațiilor :

$$V = \frac{1}{6}\pi\, d^3 = \frac{G}{n\rho},$$

de unde

$$d = \left(\frac{6G}{\pi\, n\rho}\right)^{1/3}. \qquad \text{(II.1)}$$

În aceste relații, V este volumul unei particule, ρ — densitatea și d — diametrul particulei.

Masa și dimensiunile particulelor determinate după metoda de mai sus sînt aproximative. În paragraful următor se vor descrie metode mai precise pentru determinarea acestor caracteristici.

Masa particulelor prezintă o importanță mare în cazul coloizilor macromoleculari (soluțiile de polimeri înalți), pentru care această caracteristică are aceeași însemnătate ca și masa moleculară a oricărei substanțe chimice, denumindu-se masă macromoleculară (v. Partea a treia).

Majoritatea sistemelor coloide, reale, fiind formate din particule cu dimensiuni diferite sînt sisteme polidisperse și au numai o masă medie. Din punct de vedere statistic se deosebesc, în acest caz, mai multe valori medii ale masei particulelor de specia i, numite respectiv :

$$\textit{masă medie numerică}\ \overline{M}_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}; \qquad \text{(II.2a)}$$

$$\textit{masă medie de greutate}\ \overline{M}_g = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i}. \qquad \text{(II.2b)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Uneori se mai determină, în cazul sistemelor polidisperse şi o a treia medie statistică a masei particulelor, numită *masă medie Z*[1]):

$$\overline{M}_z = \frac{\Sigma n_i M_i^3}{\Sigma n_i M_i^2}. \qquad \text{(II.2c)}$$

Masa medie de greutate $\overline{M}_g$ este dată de metodele experimentale bazate pe fenomene care sînt proporţionale în acelaşi timp cu masa şi cu concentraţia particulelor (cum este de exemplu, difuziunea luminii), iar $\overline{M}_z$ se obţine prin metode bazate pe fenomene proporţionale cu masa şi cu concentraţia cît şi cu densitatea soluţiilor (de ex. metoda optică a „scalei" care va fi descrisă în paragraful următor).

Variaţia masei particulelor (sau a masei macromoleculare) cu numărul acestora poate servi, ca şi dimensiunile geometrice, la caracterizarea polidispersării sistemelor polidisperse.

Se determină, în acest caz, o anumită distribuţie statistică, numită distribuţie de greutate sau de masă (v. Cap. IX).

Masa moleculară medie $\overline{M}$ a particulelor coloide este:

$$\overline{M} = 10^3 \ldots 10^{10}$$

în care se cuprinde un număr mediu $\overline{n}$ de atomi sau de molecule simple (S t a u d i n g e r):

$$\overline{n} = 10^2 \ldots 10^4.$$

Datorită numărului mai mic de particule şi masei mult mai mari decît masa micromoleculelor, o mare parte a energiei cinetice-moleculare a sistemelor coloide se regăseşte, la aceste sisteme, sub formă de energie superficială sau sub alte forme de energie.

În rezumat, din cauza valorilor deosebite ale numărului şi masei particulelor, sistemele coloidale mai au încă trei proprietăţi caracteristice fundamentale: instabilitatea, fluctuaţiile statistice şi energia superficială, care vor fi analizate amănunţit în capitolele următoare.

c. **Dimensiunile particulelor; polidispersarea.** Particulele coloide fiind la limita de vizibilitate a microscopului optic simplu şi mai mari decît moleculele substanţelor chimice obişnuite, rezultă că au o grosime cuprinsă între cele mai mari diametre moleculare ($\approx$1 m μ) şi puterea separatoare a celor mai puternice microscoape, cum este puterea separatoare a microscopului cu lumină ultravioletă ($\approx$ 0,1 μ), deci au, în general, un „diametru" cuprins între 1 şi 100 m μ.

Încadrarea coloizilor între aceste limite, care se foloseşte şi astăzi curent, în chimia coloizilor, nu este formală şi nici întîmplătoare.

Prin trecerea, de la celelalte sisteme, la un sistem coloid de aceeaşi concentraţie gravimetrică, nu se modifică numai mărimea particulelor, ci şi multe

---

[1]) Sau în general *masa medie de ordinul* $n = \frac{1}{\alpha} + 1$.

$$\overline{M}_n = [(\Sigma\ n_i M_i^{\alpha+1})/(\Sigma n_i M_i)]^{1/\alpha},$$

proprietăți de bază ale substanței respective, cum sînt : culoarea, rezistența mecanică, presiunea de vapori, căldura de ardere, solubilitatea și chiar unele proprietăți chimice.

O soluție de aur coloidal, de exemplu, este albastră sau albastră-violet (cum sînt și foițele de aur foarte subțiri, care privite prin transparență sînt verzi) la dimensiuni ceva mai mari, dar devine roșie-purpurie („purpura lui Cassius") atunci cînd dimensiunile particulelor nu depășesc 10—20 mμ.

Intensitatea culorii acestor soli roșii de aur depășește, în general, de cîteva sute de ori, intensitatea culorii unei soluții de fucsină cu aceeași concentrație (L i p a t o v).

Prin micșorarea diametrului particulelor unui lichid, presiunea de vapori saturanți, o caracteristică moleculară a fiecărei substanțe, poate deveni de cîteva ori mai mare sau mai mică, după forma suprafeței de separație (a menisculului).

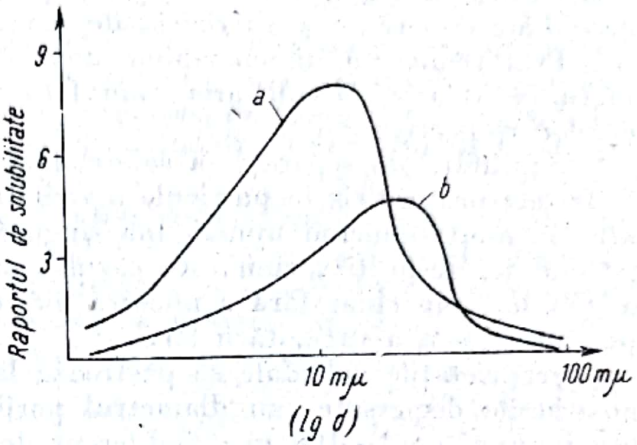


Fig. II.2 Variația raportului dintre solubilitatea reală și cea teoretică a $CaSO_4$ (dispersat și nedispersat) cu diametrul particulelor *d* (reprezentare semilogaritmică) :
a — anhidrit; *b* — ghips.

Tot astfel se pot schimba în cazul particulelor solide : coeficientul de solubilitate, căldura de ardere, modulele de rezistență mecanică, care sînt de asemenea caracteristici fundamentale ale fiecărei specii moleculare (fig. II. 2), ca și presiunea de vapori și celelalte proprietăți amintite mai sus.

Prin măcinarea fină a cărbunelui, căldura lui de ardere se poate mări cu 1—5% (A. E u c k e n [1]), iar modulele de rezistență ale cimentului și clincherului de construcție pot deveni de 3—4 ori mai mari.

Datorită acestui fapt, metoda măcinării fine se aplică curent în tehnica construcțiilor pentru a îmbunătăți calitățile materialelor și pentru a valorifica resursele locale de materii prime.

Argila, de exemplu, care în stare naturală este neplastică, devine plastică prin măcinare moderată, iar dacă se fărîmițează și mai mult, capătă proprietăți chimice noi, cum este capacitatea de schimb ionic sau de „permutație". Acest procedeu se folosește de altfel și în industrie, la obținerea schimbătorilor de ioni minerali.

Toate produsele tehnice, ca medicamentele, coloranții, produsele alimentare, îngrășămintele chimice, antidăunătorii etc. se îmbunătățesc și pot căpăta proprietăți noi prin micșorarea dimensiunii particulelor.

Trecerea în stare coloidă a substanțelor nu constă deci, numai într-o simplă schimbare cantitativă a mărimii particulelor, ci și în schimbări calitative profunde care sînt caracteristice acestei stări.

[1]) Diferența de energie care apare, în acest caz, se datorește faptului că, în ecuațiile fundamentale, clasice, ale căldurii s-a neglijat aportul energiei superficiale și nu trebuie considerată, deci, ca o încălcare a principiului conservării energiei.

Cauzele acestor schimbări atît de profunde sînt aceleaşi care dau naştere tuturor fenomenelor coloidale, şi anume: 1) creşterea energiei moleculelor din stratul superficial, pe seama energiei cinetice sau potenţiale, sub forma energiei superficiale şi 2) fluctuaţiile statistice.

Moleculele straturilor superficiale pot să producă cele mai variate acţiuni. Unele dintre acestea, cum este de exemplu, electricitatea superficială de frecare erau bine cunoscute şi în fizică, de foarte multă vreme.

Prin reducerea dimensiunilor unui dispersoid creşte întotdeauna matematic [v. relaţia (II.4c)], aria suprafeţei lui şi, implicit, acţiunea moleculelor respective.

Suprafaţa de separaţie a solidelor se poate mări de asemenea şi fără a le fărîma propriu-zis în particule invizibile, ca mai sus. Ea se poate mări tot atît de mult reducînd numai una singură sau două dintre dimensiunile dispersoidului respectiv, cum este cazul straturilor sau al peliculelor subţiri şi al fibrelor, sau chiar fără a micşora nici o dimensiune, prin simpla mărire a porozităţii sau a rugozităţii lor.

Proprietăţile coloidale se păstrează la toate sistemele disperse, dacă dimensiunile dispersate sau diametrul porilor respectivi sînt cuprinse în acelaşi interval de 1—100 mμ, indiferent de numărul dimensiunilor dispersate: trei, două, una sau nici una.

Din această cauză, sistemele coloide se mai clasifică [W o. O s t w a l d, A. B u z á g h] şi după numărul dimensiunilor dispersate.

Rezultă astfel patru categorii de sisteme coloide deosebite, şi anume:

— *sisteme corpusculare*, cu toate dimensiunile dispersate;

— *sisteme fibrilare* sau *monodimensionale*, cu două dimensiuni dispersate;

— *sisteme laminare* sau *bidimensionale* cu o singură dimensiune dispersată;

— *sisteme capilare*, *sisteme coerente* sau *tridimensionale*, fără nici o dimensiune dispersată (fig. II. 3).

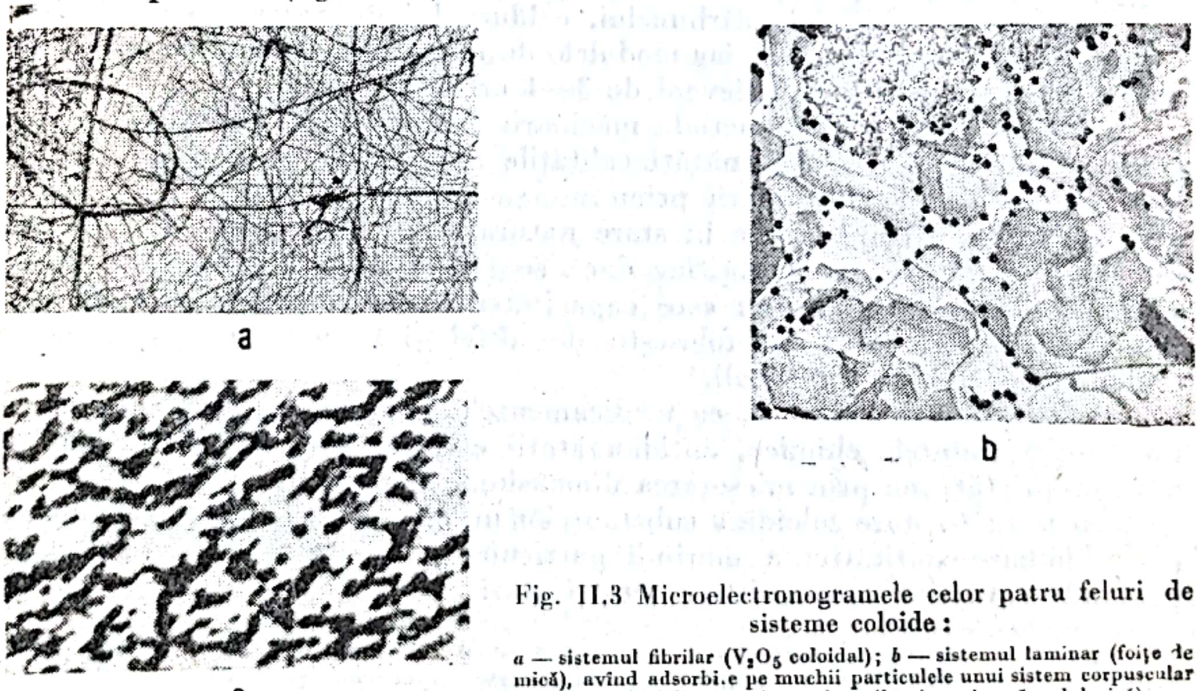


Fig. II.3 Microelectronogramele celor patru feluri de sisteme coloide:

a — sistemul fibrilar (V_2O_5 coloidal); *b* — sistemul laminar (foiţe de mică), avînd adsorbit pe muchii particulele unui sistem corpuscular (aur coloidal); *c* — sistemul capilar (membrană celulozică).

Caracteristica generală comună a tuturor acestor sisteme este diametrul d al particulelor sau al porilor sau inversul acestei mărimi, numit și *grad de dispersie* Δ, care poate fi exprimat astfel :

$$\Delta = \frac{1}{d}. \tag{II.3}$$

După cum s-a menționat și mai înainte, particulele unui aceluiași sistem coloid au foarte rar una și aceeași dimensiune ca moleculele unui gaz sau ale unei soluții care sînt, de obicei, sisteme monodisperse. Majoritatea sistemelor coloide sînt formate din particule cu mai multe dimensiuni, fiind de obicei sisteme polidisperse.

Totodată, dimensiunile particulelor unui sistem dat se pot schimba și în decursul timpului, din cauza instabilității fundamentale a sistemelor coloide, astfel încît, în locul diametrului real al particulelor se folosește de obicei *diametrul mediu statistic*, care se poate calcula, ca și masa medie a particulelor, în mai multe moduri. Se deosebesc, astfel, ca și în cazul masei :

— *diametrul mediu numeric* $\bar{d}_n = \frac{\sum\limits_i n_i d_i}{\sum\limits_i n_i}$, (II.4a)

— *diametrul mediu de greutate* $\bar{d}_g = \frac{\sum\limits_i n_i d_i^4}{\sum\limits_i n_i d_i^3}$, (II.4b)

— *diametrul mediu superficial* $\bar{d}_s = \frac{6}{s_{sp}\rho}$, (II.4c)

unde s_{sp} este suprafața specifică (v. Cap. VI), iar ρ — densitatea.

Se vor mai arăta, de asemenea, și alte medii statistice utilizate astăzi în aplicațiile coloizilor, la § 4.

La sistemele monodisperse izometrice, toate diametrele medii de mai sus sînt egale între ele, ca și masele medii, adică:

$$\bar{d}_n = \bar{d}_g = \bar{d}_s$$

$$\bar{M}_g = \bar{M}_n = \bar{M}_z.$$

La sistemele polidisperse, diametrul mediu de greutate $\bar{d}_g$ este mai mare decît diametrul mediu numeric și, la fel, masele medii :

$$\bar{M}_z > \bar{M}_g > \bar{M}_n. \tag{II.5}$$

Acest fapt este foarte important în practică și reprezintă un criteriu sigur de control experimental al polidispersării.

Întrucît, însă, diametrul mediu depinde și de forma particulelor, polidispersarea se exprimă, de obicei, în funcție de masa medie din care se calculează așa-numitul *factor de neomogenitate* (G. V. Schultz, 1939).

Factorul de neomogenitate a dispersării u este egal cu variaţia relativă a masei medii de greutate în raport cu masa medie numerică. Aceasta se poate exprima în modul următor:

$$u = \frac{\overline{M}_g - \overline{M}_n}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_n} - 1. \qquad (II.6)$$

Este evident că, faţă de cele de mai sus, factorul de neomogenitate u trebuie să satisfacă totdeauna condiţia:

$$u \geqslant 0.$$

Solii monodisperşi ($u = 0$) se obţin greu prin metodele curente de preparare. J. Perrin a preparat astfel de soli prin centrifugare fracţionată (v. Cap. III § 5b).

În prezent, soluţiile monodisperse se obţin, îndeosebi, prin ultrasunete. O clasă de soli, omogeni din acest punct de vedere, sînt solii de aur, recomandaţi de Zsigmondy şi ca soli etalon pentru determinarea mărimii particulelor altor soli.

Sînt monodisperse de asemenea, soluţiile unor polimeri înalţi naturali, cum sînt soluţiile de insulină, solii de sulf preparaţi după anumite metode (v. solii lui La Mer, Cap. VIII) etc.

Analitic, diametrul particulelor, gradul de dispersie şi polidispersarea se determină ca şi celelalte caracteristici ale particulelor coloide, prin metodele de analiză dispersă care fac obiectul paragrafului următor.

d. **Forma particulelor coloide.** Cercetarea directă a particulelor coloide, cu aparate şi după metode perfecţionate, a dovedit că ele au foarte rar forma perfect regulată a sferei, aşa cum s-a considerat multă vreme în fizica şi în chimia clasică.

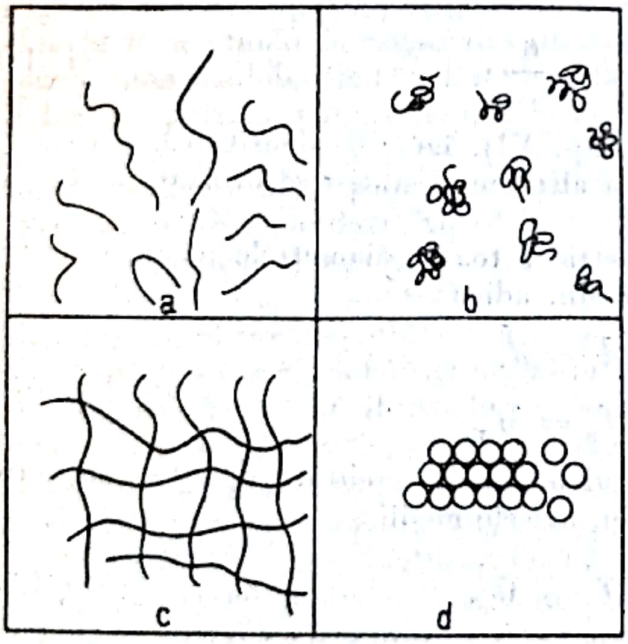


Fig. II.4 Coloizi liniari şi sferocoloizi, respectiv într-un dizolvant bun (*a*) şi unul slab (*b*). În figură se arată de asemenea şi modul de îndesire (structurare) a coloizilor liniari (*c*) şi cel al sferocoloizilor (*d*), ambii în soluţii concentrate.

Din acest motiv, H. Staudinger a propus chiar o împărţire a coloizilor în două mari clase:

— *coloizi sferici* sau *sferocoloizi* şi

— *coloizi liniari*,

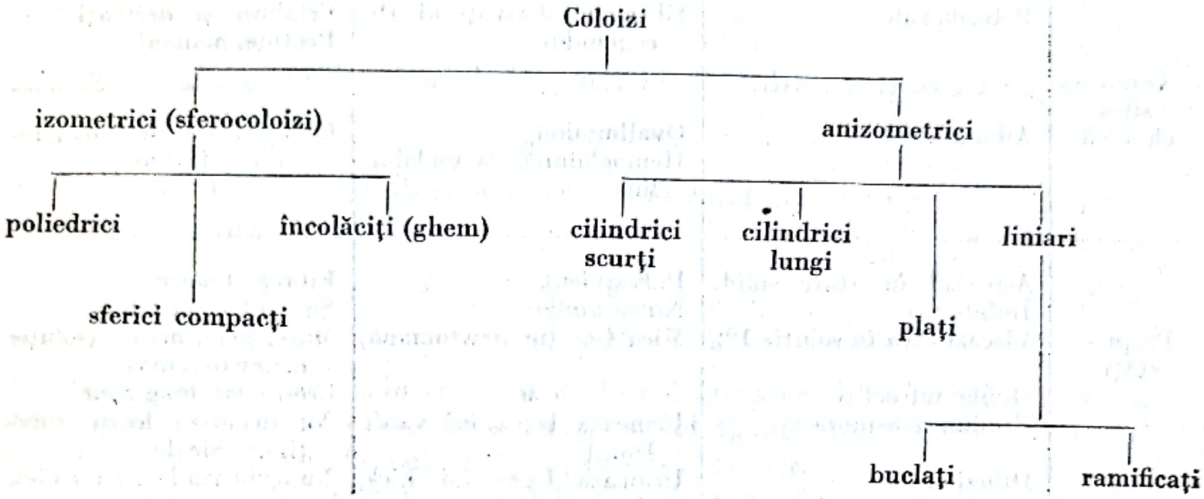
cunoscînd că există, de asemenea, şi coloizi cu formă intermediară formaţi din particule sau din macromolecule ramificate, turtite sau care se pot prezenta atît într-o formă cît şi într-alta, după condiţii.

Astfel sînt poliizobutilena, polizaharidele, substanţele albuminoide etc. Poliizobutilena, de exemplu, se prezintă ca un sferocoloid cînd este dispersată în dizolvanţi slabi şi ca un coloid liniar, cînd este dispersată în dizolvanţi buni (v. fig. II.4).

Astbury numeşte sferocoloizii *coloizi globulari* şi coloizii liniari, *coloizi fibroşi* sau *fibrilari*. În mod cu totul general, aceste două

clase se numesc astăzi: coloizi *izometrici* (sau izodiametrici) şi *anizometrici* (anizodiametrici), fiecare clasă subîmpărţindu-se mai departe după cum urmează:

Clasificarea morfologică a coloizilor
(Jirgensons şi Straumanis)



Toţi coloizii organici sau anorganici, naturali şi artificiali, pot fi globulari sau fibroşi şi chiar acelaşi coloid se poate prezenta sub mai multe forme, după cum s-a menţionat.

Forma particulelor coloide influenţează foarte mult comportarea lor, în primul rînd comportarea mecanică şi cea reologică (v. Cap. III şi Cap. XI). Astfel majoritatea biocoloizilor din sistemul circulator al plantelor şi al animalelor sînt sferocoloizi (de ex. glicogenul, globulina, hemoglobina etc.), deoarece sub această formă ei pot circula la concentraţii mai mari, posedînd o viscozitate mai mică.

Pe de altă parte, la formarea ţesuturilor musculare şi osoase, cum şi în procesul de coagulare a sîngelui, coloizii globulari trebuie să se transforme în prealabil, în coloizi liniari pentru a se putea închega şi pentru a avea o rezistenţă mecanică mai mare.

În tabela II.1 se prezintă modul în care variază proprietăţile soluţiilor de polizaharide şi de substanţe proteice cu forma particulelor (Staudinger).

Deosebirile foarte mari, mai ales între coloizii liniari şi sferocoloizi se datoresc, în primul rînd, deosebirilor de suprafaţă specifică şi, implicit, numărului de joncţiuni cu mediul. Coloizii liniari au, în general, o suprafaţă de contact mai mare şi interacţionează mai mult cu mediul înconjurător, ceea ce le conferă uneori şi proprietăţi cu totul deosebite.

Să considerăm de exemplu o particulă coloidă sferică de rază medie $r = 25$ m μ, care este formată din molecule cu diametrul mediu $d = 0{,}25$ m μ, (v. şi fig. II.5 unde, pentru simplificare se reprezintă cazul unor particule cubice).

O altă particulă, formată din acelaşi număr de molecule, dar aşezate cap la cap sub formă de fibră (cilindrică), va avea o suprafaţă (s_2) aproximativ de atîtea ori mai mare de cîte ori raza primei particule este mai mare decît diametrul moleculei ($r : d = 100$), adică de circa 100 de ori.

TABELA II.1

Variaţia proprietăţilor soluţiilor în funcţie de forma particulelor

Forma particulelor		Sferocoloizi	Coloizi liniari
Compoziţia chimică	Polizaharide	Glicogen, derivaţi ai glicogenului	Celuloza şi derivaţi Pectine, manani
	Albuminoide	Ovalbumină Hemoglobină, lactoglobulină	Colagen, miozină, ovoglobuline, fibrine
Proprietăţi	Aspectul în stare solidă	Pulverulent	Fibros, tenace
	Îmbibarea	Nu se umflă	Se umflă puternic
	Viscozitatea în soluţie 1%	Mică (soluţie newtoniană)	Mare, gelatinează (soluţie nenewtoniană)
	Dubla refracţie	0	Creşte cu lungimea
	Presiunea osmotică	Urmează legea lui van't Hoff	Nu urmează legea soluţiilor ideale
	Difuziunea	Urmează legea lui Fick	Nu urmează legea lui Fick

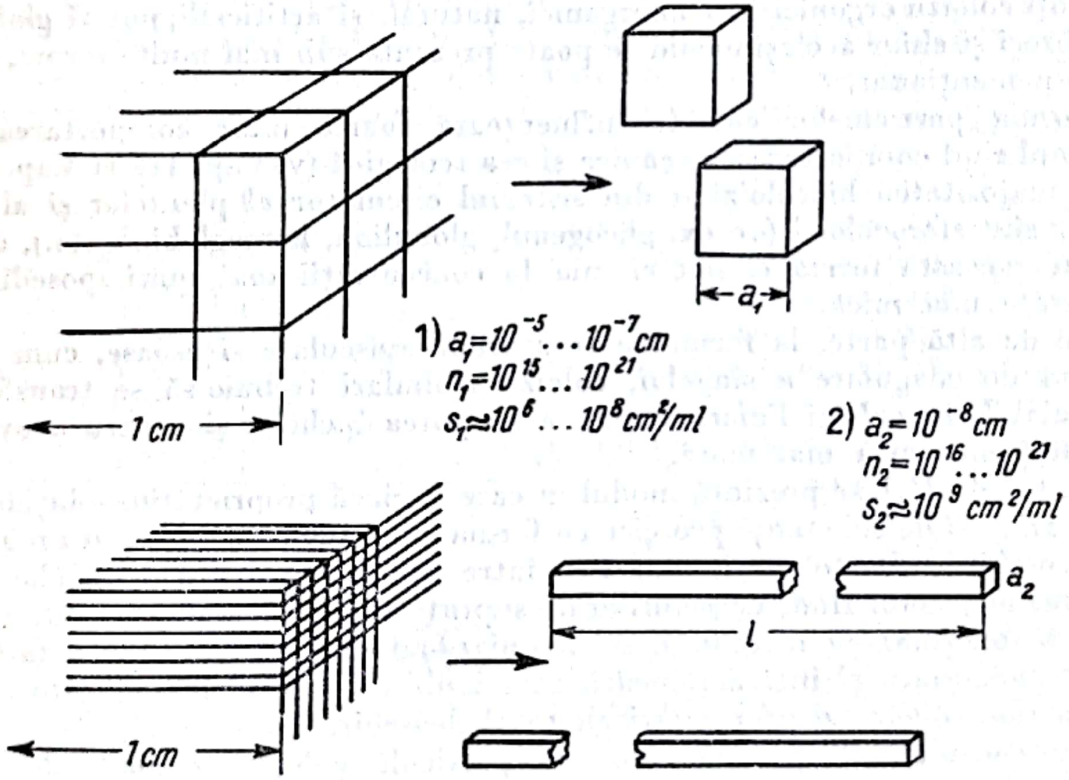


Fig. II.5 Creşterea suprafeţei de separaţie şi a numărului de legături cu mediul, prin dispersarea unui cm³ în acelaşi număr de particule:

1 — izometrice (cubice) de grosime $a_1 = 10^{-5}\dots10^{-7}$ cm; *2* — paralelipipedice de grosime $a_2 = 10^{-8}$ cm (n_1 şi n_2 sînt numerele particulelor rezultate în urma dispersării şi care s-au luat egale, toate particulele avînd acelaşi volum în ambele cazuri). Suprafaţa specifică a sistemelor coloide izometrice este, în medie $s_1 = 10^7$ cm²/cm³ şi suprafaţa specifică a fibrelor moleculare, $s_2 = 10^9$ cm²/cm³.

Scanned with OKEN Scanner

În adevăr, suprafața s_1 a primei particule poate fi exprimată astfel:

$$s_1 = 4\,\pi\,r^2.$$

Numărul de molecule care intră în componența acestei particule este

$$n = \frac{4}{3}\,\pi\left(\frac{r}{d}\right)^3.$$

Suprafața s_2 a celei de-a doua particule cilindrice este de asemenea

$$s_2 = \pi\,d\,nd$$

(omițînd suprafața neglijabilă a bazei cilindrului respectiv).

Rezultă atunci din relațiile de mai sus:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{\pi\,nd^2}{4\pi\,r^2} = \frac{\pi r}{3d} \approx 100^1).$$

Saltul care se face prin trecerea de la coloizii sferici (izometrici) la coloizii liniari poate fi tot atît de mare ca și saltul făcut prin trecerea de la celelalte sisteme disperse la coloizii propriu-ziși, clasici.

Aceasta explică îndeajuns și schimbările calitative respective. Se poate afirma chiar, fără exagerare, că știința coloizilor a intrat într-o nouă etapă din momentul în care s-a putut face, practic, această deosebire morfologică fundamentală, a claselor de coloizi.

Majoritatea aplicațiilor pe care se bazează larga răspîndire, cunoscută, a sistemelor coloide (suspensii, paste, membrane, geluri etc.) și a materialelor constituite din polimeri, sînt datorite posibilităților puse la dispoziție de chimia coloidală, pentru a prepara, sub formele cele mai variate, după necesitate, produsele respective.

Analitic, deosebirea dintre cele două categorii morfologice principale de coloizi se face prin diferite metode de analiză dispersă și de analiză structurală care vor fi descrise mai departe.

---

[1]) Se va observa că rezultatul obținut mai sus, comparînd un sistem coloidal izometric ($r = 25$ mμ) cu așa-numitele fibre moleculare, este absolut general și poate fi obținut comparînd între ele și două sisteme coloide propriu-zise. Considerînd, de exemplu, un sistem coloidal izometric ($r = 0{,}1\,\mu$) și un alt sistem format din același număr de particule cu același volum fiecare, dar anizometrice (cilindrice) — ultimul sistem va avea o suprafață (s_2) cu atît mai mare decît suprafața s_1 a primului sistem, cu cît asimetria, sau raportul dintre lungimea (l) și grosimea (d) a particulelor cilindrice din care este format acest sistem va fi mai mare. Luînd, de exemplu, pe d la limita domeniului coloidal: $d = 0{,}001\ \mu$ se obține imediat, punînd condiția ca volumul cilindrului respectiv să fie egal cu volumul unei particule din primul caz (de rază $r = 0{,}1\ \mu$):

$$l = \frac{16}{3}\cdot 10^3\mu\ (\approx 5\ \text{mm})$$

și mai departe:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{(16/3)\pi}{4\pi\ 0{,}01} \approx 100,$$

adică, exact, ca și în exemplul precedent.

În fig. II.6 se prezintă, ca exemplu, modul cu totul diferit în care variază disimetria difuziunii luminii (intensitatea efectului Tyndall pe două direcţii perpendiculare) cu forma particulelor, exprimată prin raportul dintre lungimea particulelor respective l şi lungimea de undă (λ) a luminii.

O altă metodă de cercetare a formei particulelor, mult aplicată în studiul coloizilor este metoda dublei refracţii de curgere (v. Cap. IV).

Prin această metodă s-a stabilit, de exemplu, forma primului coloid liniar cunoscut, V_2O_5 coloidal (H. F r e u n d l i c h, 1915), forma particulelor de coloranţi coloidali organici (v. Cap. IV), cum şi structura izometrică a unor proteine care nu prezentau fenomenul de mai sus.

În afara metodelor optice, forma particulelor se mai studiază curent şi prin metode reologice (v. Cap. III şi Partea a treia), care sînt mai simple. În acest caz, J. P e r r i n a propus ca *factorul de asimetrie al formei* (raportul dintre lungimea a şi lăţimea b a particulelor, sau raportul celor două axe ale unui elipsoid echivalent) să se exprime prin aşa-numitul *raport de fricţiune* (f/f_0).

Raportul de fricţiune este raportul dintre coeficientul de frecare real (f) al solului respectiv şi coeficientul de frecare (f_0) al unui dispersoid ipotetic format din particule sferice echivalente (care au acelaşi volum şi aceeaşi masă), coeficient care se calculează din coeficientul de difuziune conform relaţiei (II.30).

Între raportul de fricţiune şi factorul de asimetrie este o relaţie matematică, care se poate deduce şi prin calcul în cazul particulelor elipsoidale (P e r r i n, 1936; H e r z o g, I l i g şi K u d a r, 1934).

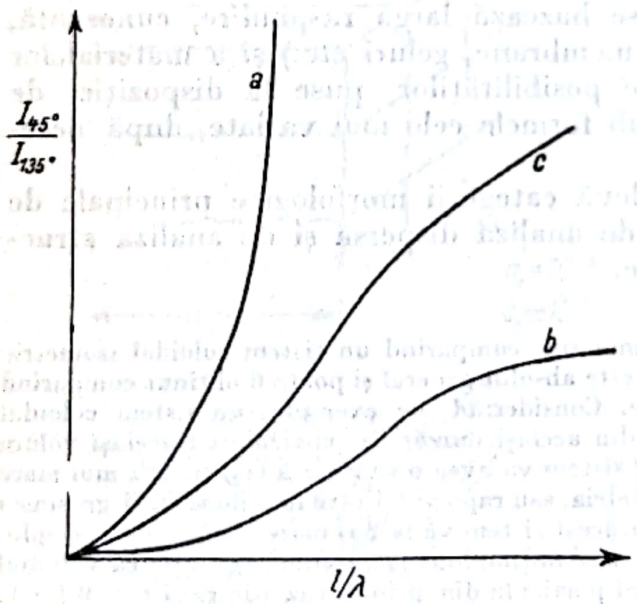


Fig. II.6 Variaţia disimetriei de difuziune a luminii ($I_{45°} : I_{135°}$) cu lungimea particulelor coloide (*1*), raportată la lungimea de undă a luminii (λ), în cazul coloizilor sferici (curba *a*), liniari (curba *b*) şi cu formă de ghem (*c*), după Stein şi Doty.

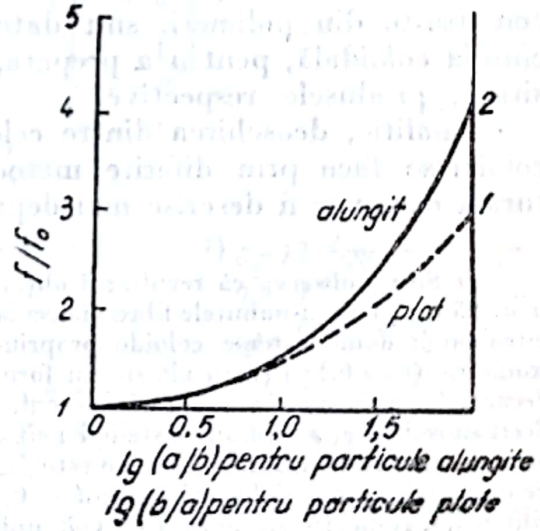


Fig. II.7 Variaţia raportului de fricţiune f/f_0 cu factorul de asimetrie a/b, conform relaţiilor lui Perrin, în cazul particulelor plate (curba *1*) şi alungite (curba *2*). Reprezentare semilogaritmică.

În fig. II.7 se reprezintă variaţia factorului de asimetrie cu raportul de fricţiune în două cazuri deosebite : cazul particulelor *alungite* şi cazul particulelor *plate* (faţă de direcţia de curgere).

Cum se vede în această figură, raportul de frictiune creşte în general, cu asimetria particulelor, dar mai poate fi influenţat şi de alţi factori (în special de hidratare), de care trebuie să se ţină seamă în aplicaţiile practice.

Rezistenţa opusă de mediu la curgerea particulelor plate (orientate perpendicular pe direcţia de curgere) este mult mai mare decît rezistenţa opusă curgerii particulelor alungite. Din această cauză şi raza sferei (ipotetice), din care se calculează raportul de frictiune respectiv, numită *rază echivalentă*, este mult mai mare, în cazul particulelor plate, decît raza echivalentă a particulelor alungite (v. fig. II.8).

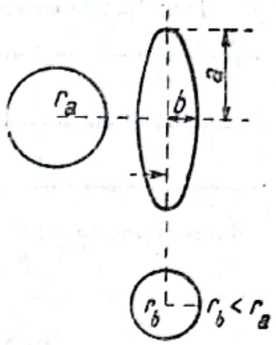


Fig. II.8 Raza echivalentă r a particulelor elipsoidale de formă plată (r_a) şi alungită (r_b).

§ 2. ANALIZA DISPERSĂ. FENOMENE FIZICO-MECANICE ÎN SISTEMELE COLOIDE

Metodele experimentale de determinare a gradului de dispersie şi a celorlalte caracteristici ale particulelor coloide, descrise pînă acum, fac obiectul unui domeniu deosebit de analiză fizico-chimică, numit în mod cu totul general *analiza dispersă*.

În prezent există o varietate foarte mare de metode de analiză dispersă, bazate pe diferite fenomene fizico-chimice şi coloidale.

Dintre aceste metode (v. tabelele II.2 şi II.3), cele mai generale şi mai cunoscute sînt metodele bazate pe fenomene fizico-mecanice, metodele optice şi metodele bazate pe fenomene cinetice-moleculare.

În acest capitol se vor studia numai metodele bazate pe fenomenele mai simple, mecanice, celelalte fiind expuse la studiul fiecărui fenomen în parte (Cap. III şi IV).

a. Cernerea şi filtrarea. Cernerea şi filtrarea se aplică, în general, numai la separarea şi determinarea mărimii particulelor mai mari, care ies din domeniul coloidal propriu-zis ($> 0{,}1\ \mu$), cum sînt particulele suspensiilor, emulsiilor şi ale altor sisteme „pseudocoloide“ (v. tabela II.2).

Cernerea se face cu ajutorul sitelor cu ochiuri rotunde (ştanţate) sau drepte (împletite), care în tehnică sînt standardizate pe dimensiuni şi pot fi de două feluri principale : manuale sau mecanice.

Filtrele pot fi de asemenea de fibre (de exemplu hîrtia de filtru, filtrele de azbest ş.a.), sau spongioase (de ex. filtrele de sticlă şi de alte materiale). Cele mai fine filtre de laborator, de hîrtie sau de sticlă, au pori de 1—3 μ. Hîrtia de filtru obişnuită are pori de 3—4 μ. Filtrele de sticlă au pori de 35—40 μ, iar cele mai fine, de 2—3 μ.

Descrierea mai amănunţită a procedeelor de cernere şi filtrare iese din cadrul acestei lucrări.

b. Ultrafiltrarea şi dializa. Domeniul de aplicare a filtrării s-a lărgit foarte mult prin utilizarea membranelor filtrante sau semipermeabile, care sînt şi ele nişte sisteme coloide (v. Partea a treia). Filtrarea cu ajutorul membranelor foarte fine se foloseşte la purificarea şi separarea coloizilor şi se numeşte ultrafiltrare.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA II.2

Principalele categorii de sisteme disperse şi metodele de analiză dispersă corespunzătoare

Sistemul dispers	Exemple	Metoda de analiză dispersă	Domeniul de aplicare (dimensiuni)
Macroeterogen	Pulberi, minerale, roci etc.	Cernere Filtrare Măsură directă	1—0,1 mm
Microeterogen I	Prafuri Făină Suspensii Emulsii	Cernere Ciclonare Sedimentare centrifugă	0,1 mm — 1 μ
Microeterogen II	Suspensii fine Emulsii fine	Sedimentare centrifugă Ultracentrifugare Ultrafiltrare Ultramicroscopie Microscopie electronică Roentgenografie	1 μ — 0,01 μ
Microeterogen III	Ceaţă Fum Aerosoli	Sedimentometrie Ultramicroscopie Microscopie electronică Nefelometrie Interferometrie Roentgenografie	1 μ — 0,01 μ
Ultramicroeterogen I (coloizi propriu-zişi)	Soli	Ultrafiltrare Sedimentometrie Sedimentometrie centrifugă Ultramicroscopie Nefelometrie Viscozimetrie	1 mμ — 100 mμ
Ultramicroeterogen II	Geluri Spume (bureţi solizi) Sticle Aliaje	Presiune de vapori Presiune capilară (dilatometrie) Permeabilitate capilară Roentgenografie Interferometrie	1 mμ — 100 mμ
Sisteme omogene	Soluţii micromoleculare	Metodele de determinare a masei moleculare	1 mμ — 1Å

Scanned with OKEN Scanner

TABELA II.3

Domeniul de aplicare a principalelor metode de analiză dispersă, după dimensiunile particulelor

Principiul metodei	Modul de aplicare a metodei	Mărimea particulelor	Diametrul mediu (d) determinat [1]
Cernere	Site ştanţate şi împletite	0,05 —100 mm	d_g
	Filtre, hîrtie	1,5 — 5 μ	d_g
	Filtre ceramice	0,2 —100 μ	d_g
	Ultrafiltre	0,2 —100 μ	d_g
Sedimentometrie (viteza de sedimentare)	Elutriere în lichide	0,05 —0,5 mm	d_l
	Sedimentometrie	0,001 —0,1 mm	d_l
	Elutriere în gaze	0,5 —100 μ	d_l
	Centrifugare	50 mμ—1 μ	d_l
	Ultracentrifugare	1 —100 mμ	d_l
Echilibrul de sedimentare		1mμ —100 mμ	d_s
Metode optice	Microscopie	0,5 μ —1 mm	D
	Ultramicroscopie	5 mμ—1 μ	D
	Nefelometrie	<1 μ	d_n
	Roentgenografie	1 mμ—1 μ	—
	Microscopie electronică	5 mμ—1 μ	—
Metode cinetice-moleculare	Difuziune	<0,1 μ	—
	Presiune de vapori	1 mμ—50 mμ	d_s
	Viscozimetrie	1 mμ—1 μ	d_s

[1] V. şi pag. 51.

Ultrafiltrarea permite de asemenea, şi analiza sistemelor disperse (analiza dispersă), fiind una dintre primele metode din chimia coloidală utilizate în acest scop.

Pentru ca ultrafiltrarea să se poată face în timp util este necesar ca amestecurile respective să fie introduse sub presiune sau să fie aspirate prin vid pe la partea inferioară a ultrafiltrului, completat în acest scop cu dispozitivele corespunzătoare (v. fig. II.9).

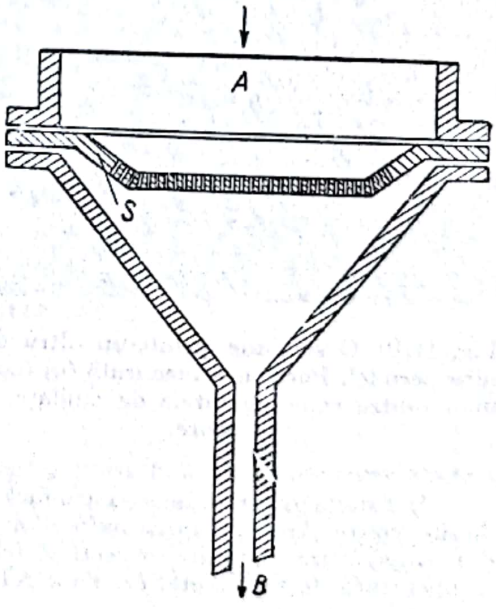


Fig. II.9 Ultrafiltru de laborator tip Bechhold. Membrana ultrafiltrantă se aşază pe suportul (sita) S. Dispozitivul se completează cu un capac A, montat la partea superioară în cazul filtrării sub presiune, sau cu un vas de vid B montat la partea inferioară în cazul filtrării sub vid.

Scanned with OKEN Scanner

La ultrafiltrare se folosesc mai mult membrane artificiale elastice, fibroase, cum sînt membranele de celuloză, de celofan şi de colodiu, dar pot fi folosite şi membrane rigide, spongioase, cum sînt fritele, obţinute prin sinterizarea unor pulberi speciale [1]).

Celofanul, folosit foarte des în tehnica filtrării şi ultrafiltrării, este un produs format din fibre de celuloză regenerată.

Colodiul obişnuit este o soluţie 4% de nitroceluloză cu un conţinut de 10,5—11,5% azot, în amestec de alcool şi eter. Porozitatea membranelor preparate din colodiu depinde de gradul de uscare, de concentraţia soluţiei iniţiale şi de proporţia de alcool şi de eter a acesteia şi este cuprinsă între 10 şi 200 mμ.

Se obţin membrane simple din nitroceluloză ca atare sau prin impregnarea altor materiale (hîrtie de filtru simplă, cartuşe filtrante etc.) cu acelaşi produs.

Membranele filtrante de colodiu filtrează, în general, mai repede decît cele de celofan. Pentru accelerarea filtrării şi a dializei cu membrane de celofan se măresc în prealabil porii acestuia prin tratare cu diferite soluţii (de ex. reţeta Mc Bain-Stuewer, cu o soluţie 63—65% $ZnCl_2$).

Mecanismul trecerii prin porii membranelor filtrante poate fi diferit după natura membranei, a sistemului care filtrează şi după condiţiile de trecere. În general, trecerea poate fi : *spontană*, fiind datorită unor fenomene cinetice-moleculare (osmoză, difuziune) sau *forţată*, cum este mai ales în cazul ultrafiltrării propriu-zise.

Mecanismul cel mai simplu de trecere este cel de cernere mecanică, propus prima dată de J. Traube (1867) la explicarea osmozei prin aşa-numitele membrane precipitate (v. Cap. XI).

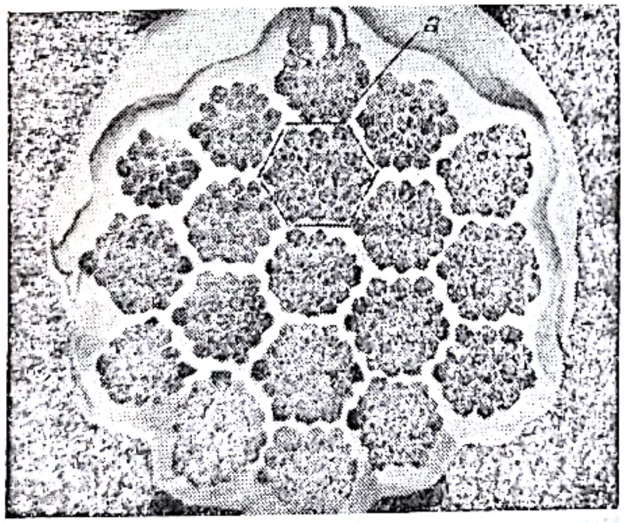


Fig. II.10 O secţiune printr-un filtru de ciocnire Berndel. Porţiunea încadrată (*a*) reprezintă unul dintre conglomeratele de capilare componente.

Membranele ultrafiltrante veritabile acţionează numai ca nişte „site", prin cernerea amestecurilor respective după dimensiunile porilor membranei.

O poziţie intermediară între membranele care acţionează mecanic şi cele care acţionează prin fenomene cinetice-moleculare (dizolvare, adsorbţie) o ocupă filtrele, numite de „ciocnire" (germ. „Prallfiltre"), în care particulele dispersoidului sînt reţinute pe pereţii canalelor filtrului prin ciocnire de aceşti pereţi. Un exemplu de filtre de ciocnire sînt filtrele Berndel, obţinute prin contopirea unui număr foarte mare de capilare de sticlă (v. fig. II.10).

[1]) Fritele propriu-zise se obţin fără topire, prin procesul numit „fritare", care este deosebit de sinterizare. Astfel, fritarea pulberilor metalice se face la o temperatură egală cu a treia parte din temperatura de topire respectivă, fritarea sărurilor la o temperatură egală cu jumătate din temperatura de topire etc. (v. Cap. XI § 3 a).

Scanned with OKEN Scanner

Dializa constă într-o separare spontană a coloizilor de produşii micromoleculari, cu ajutorul aceloraşi membrane care se folosesc şi în cazul ultrafiltrării. Membranele respective se numesc în acest caz *membrane dializante.*

La dializă, ca şi la osmoză, mai pot avea loc şi fenomene cinetice-moleculare (dizolvare, difuziune, adsorbţie selectivă pozitivă, adsorbţie negativă).

Trecerea prin membranele dializante se mai complică apoi şi prin prezenţa unor substanţe străine, cum sînt substanţele tensioactive, şi din cauza diferitelor reacţii chimice, reacţii de schimb ionic (permutaţie) etc.

Din această cauză, diametrul porilor (δ) al acestor membrane nu corespunde totdeauna cu diametrul maxim (d) al celor mai mari particule pe care le lasă să treacă prin dializă.

Cum se vede şi în tabela II.4, în cazul porilor mai mici (10^2—10^3 Å), cele mai mari particule care pot trece prin dializă au diametrul de 2—3 ori mai mic ($d/\delta = 0{,}33...0{,}5$) şi abia de la 1 μ în sus diametrul porilor coincide cu diametrul particulelor.

TABELA II.4

Variaţia raportului d/δ cu diametrul δ al porilor diferitelor membrane

δ, Å	d/δ
10^2—10^3	0,33—0,5
10^3—$5 \cdot 10^3$	0,5—0,75
$5 \cdot 10^3$—10^4	0,75—1,0

TABELA II.5

Solii etalon ai lui Zsigmondy pentru determinarea mărimii porilor diferitelor membrane

Solul	Diametrul mediu al particulelor, mμ
Albastru de Berlin	10^2—10^3
Trisulfură de arsen	40 —100
Colargol	20
Glicogen	15
Hemoglobină	2,8

Totuşi, metoda filtrării s-a aplicat mult timp chiar şi la determinarea mărimii particulelor coloide. În tabela II.5 sînt prezentaţi cîţiva soli recomandaţi de R. Zsigmondy pentru etalonarea membranelor filtrante şi dializante.

Matematic, trecerea prin membrane se exprimă cunoscînd debitul de substanţă filtrată Q, presiunea de trecere Δp şi caracteristicile filtrului respectiv : lungimea l şi aria secţiunii A. Între aceşti parametri există, în cazuri mai simple, cînd fenomenul este pur fizic (cernere, curgere), o relaţie cunoscută din fizică sub numele de relaţia permeabilităţii sau formula d'Arcy :

$$P = \frac{lQ}{\Delta pA}. \qquad \text{(II.7)}$$

În această relaţie P este „permeabilitatea" filtrului respectiv, care este legată, la rîndul ei, de volumul porilor V sau de porozitatea π :

$$\pi = \frac{V - V'}{V} \qquad \text{(II.8)}$$

(V fiind volumul aparent, iar V' volumul real), prin relaţia Kozény-Carman, utilizată la determinarea suprafeţei specifice [v. şi relaţia (XI.17)].

Permeabilitatea este legată, de asemenea, prin diferite relaţii matematice şi de : densitatea dispersoidului (sau masa moleculară), solubilitate, concen-

traţia (activitatea) ionilor din sistem, şi temperatură, factori care vor fi analizaţi la descrierea sistemelor disperse (v. Partea a treia) [1].

Utilajul de laborator pentru dializă este, în general, simplu şi diferă foarte puţin de primul dializor cunoscut, dializorul Graham (fig. II, 11,*a*).

Dializa se accelerează enorm prin încălzire şi centrifugare (v. fig. II.11,*b*).

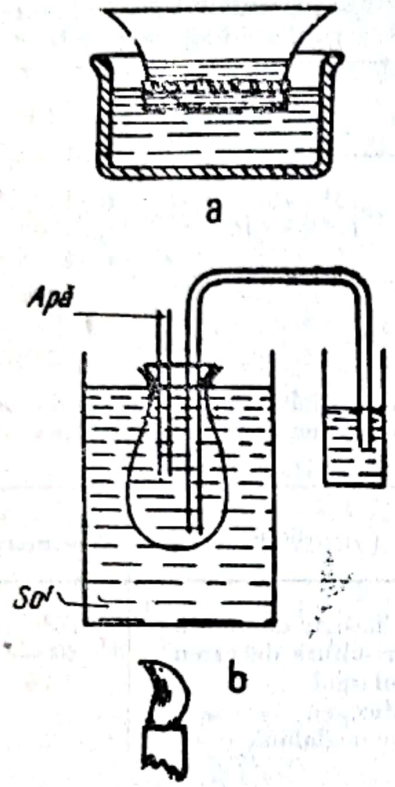


Fig. II.11 Dializoare :
a — dializor Graham; b — dializor de laborator cu încălzire (Neidle).

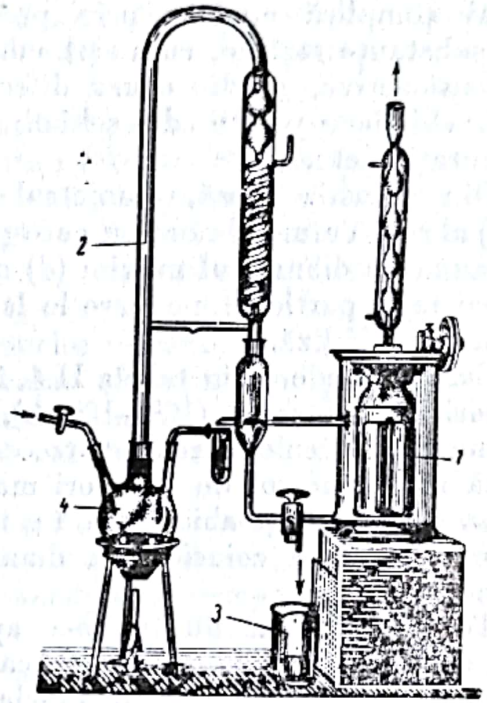


Fig. II.12 Instalaţia de diazoliză Jena :
1 — dializatorul propriu zis; *2* — instalaţia de distilare şi condensare a vaporilor; *3* — vas pentru culegerea componentelor volatile. Componentele nevolatile rămîn după ce au fost dializate, în balonul *4*.

Fig. II.12 reprezintă un aparat de laborator în care sînt folosite toate aceste procedee. Aparatul a fost numit *diazolizator* (Brintzinger) şi permite în acelaşi timp şi o separare de componentele volatile ale amestecului, prin distilare.

Modul de lucru cu acest aparat este simplu şi reiese din schema redată în fig. II.12.

Mecanismul trecerii prin membrana diazolizatorului este însă mai complicat decît al dializei simple, bazîndu-se şi pe dizolvare (v. Cap. VIII şi XI).

c. Sedimentarea. Fenomenul sedimentării constă în mod curent în depunerea, sub formă de strat, a particulelor mai mari dintr-o suspensie sau emulsie, sub acţiunea gravitaţiei, dar el are loc sub forme diferite şi în sistemele coloide şi chiar în soluţii sau gaze.

[1]) Viteza de dializă se poate exprima, în anumite cazuri (temperatură constantă, omogenizare perfectă, suprafaţă mare), printr-o ecuaţie exponenţială de forma : $c = c_0 \exp(-\lambda t)$, unde λ este constanta de dializă şi c şi c_0 sînt concentraţiile [v. Cap. VIII, relaţia (VIII. 10)].

Scanned with OKEN Scanner

În sistemele coloide propriu-zise (soli), sedimentarea constă în separarea sistemului respectiv în două straturi (sol + dizolvant) și în deplasarea stratului de separație rezultat, cu o viteză constantă, numită *viteză de sedimentare.*

În soluții sau în gaze, sedimentarea constă într-o micșorare continuă a concentrației (a numărului de molecule) cu înălțimea, fenomenul fiind, în acest caz, un fenomen cinetic-molecular, numit echilibru de sedimentare, deosebit de sedimentarea propriu-zisă (care posedă viteză de sedimentare).

Echilibrul de sedimentare se stabilește între forțele de cădere (greutate) și forțele cinetice-moleculare (difuziune, mișcare browniană) și urmează relațiile distribuției statistice (B o l t z m a n n).

Sedimentarea coloidală, cu viteză de sedimentare, urmează legile hidrodinamice ale curgerii și căderii particulelor (Bernoulli, Stokes).

Se știe că, în cazul unui lichid cu densitatea ρ, care curge cu o viteză v, urmînd legea fundamentală a lui Bernoulli:

$$p_{tot} = mgh + p_0 + \frac{\rho v^2}{2} = p_0 + p_{hidrost.} + p_{hidrodin.} \qquad \text{(II.9)}$$

curgerea este laminară atunci cînd criteriul (numărul fără dimensiuni) Reynolds [1]):

$$\mathrm{Re} = \frac{lv\rho}{\eta} \qquad \text{(II.10)}$$

este mai mic decît o valoare limită dată (la lichidele pure, pentru $\mathrm{Re} < 1$). În aceste relații p_{tot} este presiunea totală a curgerii; m este masa unității de volum; g este accelerația căderii libere; h este spațiul de cădere; η este viscozitatea dinamică.

Presiunea totală a curgerii se poate scrie în funcție de Re și sub forma mai simplă (K u h n):

$$p_{tot} = \mathrm{f(Re)}\,\frac{\rho v^2}{2},$$

unde funcția f(Re) are, în cazul curgerii laminare a unor particule sferice, forma:

$$\mathrm{f(Re)} = \frac{24}{\mathrm{Re}} = \frac{24\eta}{2rv\rho}, \qquad \text{(II.11)}$$

în care lungimea l din relația (II.10) s-a luat egală chiar cu diametrul particulelor $(2r)$.

Din ultima relație (II.11) se obține pentru forța de frecare F, care se opune curgerii, valoarea:

$$F = p_{tot}A = \pi r^2 \frac{24}{2rv\rho}\frac{\eta}{2}\frac{\rho v^2}{2} = 6\pi r\eta v,$$

[1]) Criteriul lui Reynolds Re este numărul pentru care: corpurile geometrice asemenea dau naștere la curgeri geometric asemenea, atunci cînd Re este același (legea similitudinii hidrodinamice).

unde $A = \pi r^2$ reprezintă suprafaţa asupra căreia se exercită presiunea de curgere. Prin urmare :

$$F = 6\pi\, r\eta v, \tag{II.12a}$$

relaţie cunoscută sub denumirea de *legea lui Stokes*, a curgerii particulelor sferice într-un mediu vîscos.

Forţa F şi coeficientul :

$$f = 6\pi\, r\eta \tag{II.12b}$$

din relaţia (II.12,*a*) se mai numesc respectiv : *forţa* şi *coeficientul de frecare* Stokes.

În baza relaţiei (II.12 *a*) se poate calcula apoi şi viteza de sedimentare.

O particulă cu densitatea ρ, care cade printr-un mediu vîscos cu densitatea ρ_0 în aceleaşi condiţii ca mai sus, este în stare de echilibru dinamic, atunci cînd greutatea ei este egală cu forţa de frecare :

$$6\pi\, r\eta v = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)\, g,$$

unde $(\rho - \rho_0)\, g$ reprezintă intensitatea cîmpului gravitaţional, care se exercită asupra particulei considerate în timpul căderii ei prin mediul respectiv. La echilibru, viteza de cădere va fi constantă şi egală cu însăşi viteza de sedimentare :

$$v = \frac{2g}{9}\frac{\rho - \rho_0}{\eta} r^2, \tag{II.13}$$

din care se deduce pentru raza particulei :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2g} \cdot \frac{\eta\, v}{\rho - \rho_0}}, \tag{II.14}$$

sau pentru $g = 981$ cm/s^2 :

$$r = 0{,}068 \sqrt{\frac{\eta\, v}{\rho - \rho_0}} \tag{II.15}$$

şi, tot astfel, pentru masa aceleiaşi particule :

$$m = \frac{4}{3}\pi\rho \left(\frac{9}{2g} \cdot \frac{\eta\, v}{\rho - \rho_0} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{II.16}$$

Relaţiile (II.13) — (II.16) se aplică, firește, numai sistemelor monodisperse, izometrice. Studiul sedimentării permite, însă, aprecierea dimensiunii particulelor şi la sistemele polidisperse. Metoda respectivă este una dintre cele mai generale metode de analiză dispersă, numită şi *analiză de sedimentare* sau *sedimentometrie*.

Analiza de sedimentare se poate face atît pe baza vitezei de sedimentare (sedimentarea coloidală propriu-zisă), cît şi pe baza echilibrului de sedimentare. Fiecare dintre aceste metode se poate aplica, la rîndul său, în cîmp gravitaţional (sedimentometrie gravitaţională) sau în cîmp centrifugal (sedimentometrie centrifugală).

Scanned with OKEN Scanner

În paragraful următor se vor descrie toate metodele sedimentometrice inclusiv cele bazate pe echilibrul de sedimentare, deşi acest fenomen face parte din clasa fenomenelor cinetice-moleculare care vor fi studiate în capitolul următor.

§ 3. ANALIZA DE SEDIMENTARE (SEDIMENTOMETRIA)

a. Sedimentometria gravitaţională. Sedimentometria gravitaţională este forma cea mai veche a analizei de sedimentare, fiind aplicată, încă din antichitate, la studiul sîngelui (H i p p o c r a t e s, 400 î.e.n.).

În timpurile noastre metoda a fost reluată pe baze ştiinţifice de H. D a v y (1815).

Metoda constă în determinarea timpului t şi a spaţiului de cădere h sau a masei stratului sedimentat Q. Viteza de sedimentare v, în funcţie de aceşti parametri, se exprimă prin relaţiile evidente :

$$v = \frac{h}{t} = \frac{dQ}{dt} \quad ^{1)} \tag{II.17}$$

din care, prin comparaţie cu relaţiile (II.13)—(II.16), se află apoi raza şi masa particulelor.

În cazul sedimentării sistemelor monodisperse (sedimentare monodispersă), r fiind constant [şi deci şi v, conform relaţiei (II.13)], ecuaţia (II.17) poate fi integrată şi se obţine :

$$Q = v_0 t, \tag{II.18}$$

care arată că funcţia $Q(t)$, numită *curbă de sedimentare*, are în acest caz forma unei drepte trecînd prin originea axelor de coordonate.

În cazul sedimentării polidisperse, curba de sedimentare fiind formată dintr-un număr foarte mare de drepte ca aceea de mai sus, ia o formă exponenţială care trebuie stabilită punct cu punct, experimental (fig.II.13,*a*).

Cantitatea de sediment q, corespunzătoare timpului t din relaţiile (II.13)—(II.17), se află din cantitatea totală Q_t depusă pînă în acel moment, conform ecuaţiei :

$$q = Q_t - vt = Q_t - t\frac{dQ}{dt}, \tag{II.19}$$

în care produsul $t\frac{dQ}{dt}$ reprezintă cantitatea de dispersoid depusă de asemenea, dar care la timpul 0 (începutul determinărilor) era în curs de sedimentare.

În fig. II.13 se arată modul în care pot fi calculaţi grafic aceşti parametri prin metoda tangentelor. Întrucît cantitatea de sediment determinată la un moment dat Q_t este formată şi din particule mai mici decît cele corespunzătoare timpului t din relaţiile (II.13)—(II.17) [particulele care se aflau în curs de sedimentare la începutul experienţei, fiind la o înălţime inferioară

---

[1]) Mărimile respective fiind luate în unităţi corespunzătoare, prin intermediul unui factor de transformare constant.

Scanned with OKEN Scanner

înălţimii h din relaţia (II.17)], cantitatea q formată din particule care au numai raza r corespunzătoare, dată de relaţiile (II.13)—(II.17), se determină scăzînd din Q_t cantitatea q'.

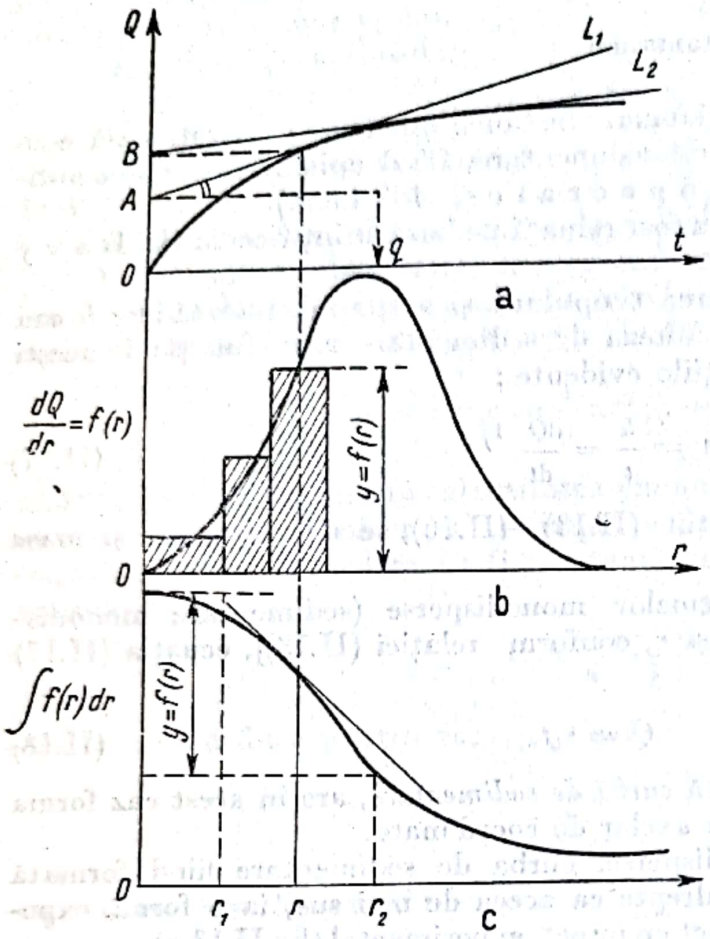


Fig. II.13 Construcţia grafică a distribuţiei diferenţiale (curba *b*) prin metoda tangentelor la curba de sedimentare (curba *a*) şi a distribuţiei integrale (curba *c*).

Conform relaţiei (II.18), această cantitate este egală cu :

$$q' = vt = t\frac{dQ}{dt},$$

aşa cum este dată de relaţia (II.19).

Produsul $t\frac{dQ}{dt}$ este egal însă, tocmai cu segmentul interceptat de tangentă în punctul A pe axa ordonatelor. Diferenţa AB dintre segmentele interceptate de două tangente succesive (L_1L_2) va reprezenta atunci cantitatea de dispersoid de rază r sedimentată în intervalul de timp corespunzător.

În fig.II.13 sînt reprezentate, de asemenea, încă două funcţii importante, care se pot stabili prin analiza de sedimentare: *distribuţia diferenţială* (curba *b*) şi *distribuţia integrală* (curba *c*). Aceste funcţii se pot determina şi ele grafic în modul arătat mai sus.

Analitic se ajunge la aceste funcţii în modul următor :

Fie q o fracţiune de sediment cuprinzînd toate particulele de aceeaşi rază r ale unui sistem dispers oarecare. Cantitatea totală de dispersoid din sistemul considerat Q va fi egală cu suma tuturor fracţiunilor q_r din care se compune Q.

Prin urmare :

$$Q = q_{r_1} + q_{r_2} + \ldots + q_{r_i} + \ldots = \sum_{r=0}^{r=\infty} q_r.$$

Considerînd fracţiunile respective infinitezimale, relaţia precedentă se mai poate scrie şi sub forma :

$$Q = \int_0^\infty f(r)\, dr, \qquad \text{(II. 20)}$$

unde $f(r)$ este o funcţie continuă de r, reprezentînd distribuţia diferenţială sau funcţia de repartiţie a sistemului considerat.

Pe baza relației de definiție (II. 20) a acestei funcții de repartiție se poate deduce și relația :

$$\sum_{0}^{r} q_r = \int_0^r f(r)\, dr$$

și în baza unei teoreme cunoscute din analiza matematică [1]) se obține :

$$\sum_{r}^{r+\Delta r} q_r = \int_r^{r+\Delta r} f(r)\, dr \approx f(r)\, \Delta r.$$

Se consideră apoi Q_t cantitatea totală de sediment depus pînă la timpul t. Rezultă :

$$Q_t > \sum_{0}^{r_t} q_r$$

deoarece, la timpul t mai sînt și alte particule în curs de sedimentare, a căror rază $r_x < r_t$. Deci :

$$Q_t = \sum_{0}^{r_t} q_{r_x} + \sum_{r_t}^{\infty} q_r$$

și deci :

$$Q_t = \int_0^{r_t} f(r)\, dr + \int_{r_t}^{\infty} f(r)\, dr,$$

de unde, prin diferențiere se obține :

$$\frac{dQ_t}{dr} = 2\, f(r)$$

și înlocuind pe dr cu valoarea sa $dr = -\frac{r dt}{2t}$ [2]) se obține :

$$-t\frac{dQ_t}{dt} = rf(r)$$

de unde, pentru două valori foarte apropiate ale timpului și razei corespunzătoare [t, r_t și $(t + \Delta t)$, $r_t + \Delta r$] se obține :

$$t\left(\frac{dQ_r}{dt}\right)_t - (t + \Delta t)\left(\frac{dQ_{r+\Delta r}}{dt}\right)_{t+\Delta t} = -r_t f(r_t) + (r_t + \Delta r) f(r_t) = \Delta r\, f(r_t)$$

[unde s-a considerat $f(r_t + \Delta r) \approx f(r_t)$].

---

[1]) În baza teoremei creșterilor finite se poate scrie succesiv :

$$\int_r^{r+\Delta r} f(r)\, dr = \int f(r + \Delta r)\, dr - \int f(r)\, dr \approx \Delta r \frac{d(\int f(r)\, dr)}{dr} = \Delta r f(r)$$

[2]) Din relațiile (II. 13) și (II. 17) se deduce, scriind relația (II. 13) sub forma : $v = Cr^2$ și diferențiind :

$$-h\, dt/t^2 = 2\, Cr\, dr,$$

de unde, deoarece $h/t = Cr^2$, se obține tocmai relația căutată.

Din ultima relaţie, cum şi pe baza teoremei amintite, se află apoi, [1])

$$f(r) = \frac{\int_r^{r+\Delta r} f(r)\,dr}{\Delta r} = \frac{\sum_r^{r+\Delta r} q_r}{\Delta r} \qquad (11.21)$$

sau : valoarea funcţiei de repartiţie (distribuţie diferenţială) într-un punct r al curbei respective este egală cu raportul dintre creşterea cantităţii de sediment şi variaţia corespunzătoare a razei particulelor.

Geometric, această funcţie se construieşte în modul menţionat şi mai înainte. Se determină, prin metoda tangentelor, segmentul AB (fig. II.13) care reprezintă tocmai creşterea cantităţii de sediment între cele două valori corespunzătoare ale timpului de sedimentare, respectiv ale razei particulelor.

Pe graficul distribuţiei diferenţiale [curba $f(r)$], creşterea de mai sus s-a reprezentat prin mai multe dreptunghiuri, a căror suprafaţă este egală cu produsul $f(r)\Delta r$, corespunzător fiecărui dreptunghi.

Tot astfel se poate construi grafic şi curba distribuţiei integrale (curba integrală).

Valoarea, într-un punct, a distribuţiei integrale definită prin relaţia (II.20) va fi egală, conform acelei relaţii, cu suprafaţa cuprinsă între axa absciselor şi curba distribuţiei diferenţiale, pînă în punctul considerat (suprafaţa haşurată din fig. II.13, *b*).

Curba distribuţiei integrale se construieşte şi direct din datele experimentale.

Întrucît, conform definiţiei date, această funcţie reprezintă variaţia cu raza particulelor a cantităţii totale de sediment (compusă din particule de rază mai mare sau cel puţin egală cu o rază dată[2]), ea se construieşte notînd cantităţile de sediment corespunzătoare fiecărei raze calculate din relaţiile (II.13) — (II.19).

Se reaminteşte că, întrucît în cantitatea totală de sediment depus la un moment dat intră şi particulele mai mici, care se găseau în curs de sedimentare la începutul experienţei ($t = 0$), cantitatea de sediment corespunzătoare unei raze date se află scăzînd din cantitatea totală, cantitatea q' conform relaţiei (II.19).

În analiza de sedimentare este necesar să se determine adeseori, pe lîngă cantitatea totală sedimentată la timpul $t\,(= Q_t)$, şi cantitatea aflată în suspensie la un moment dat (Q_t') sau cantitatea $Q_{\Delta h}$, aflată la o înălţime dată (între h_x şi $h_x + \Delta h$).

Întrucît orice cantitate sedimentată Q_x trebuie să fie, conform relaţiei (II.17), direct proporţională cu spaţiul parcurs h_x de particulele respective, rezultă :

$$\frac{Q_x}{Q_r} = \frac{h_x}{h_r},$$

[1]) Vezi nota 1 de la pag. anterioară cum şi relaţia (II.20).

[2]) Această definiţie a distribuţiei integrale depinde de metoda de analiză dispersă prin care s-a determinat cantitatea sedimentată. Astfel, în cazul analizei prin cernere (analiza granulometrică), distribuţia integrală reprezintă cantitatea totală de particule cu o rază mai mică sau cel mult egală cu o rază dată şi se reprezintă grafic în modul corespunzător.

Scanned with OKEN Scanner

unde

$$Q_r = \int_0^r f(r)\,dr \text{ şi, deci, } Q_x = \int_0^r \frac{h_x}{h} f(r)\,dr.$$

Cantităţile Q_t, Q'_t şi $Q_{\Delta h}$ de mai sus se calculează atunci din relaţiile evidente (v. şi fig. II.14) :

$$Q_t = \int_0^{r_t} \frac{vt}{h} f(r)\,dr + \int_{r_t}^{\infty} f(r)\,dr \qquad \text{(II.22a)}$$

$$Q'_t = \int_0^{r_t} f(r)\,dr - \int_0^{r_t} \frac{vt}{h} f(r)\,dr \qquad \text{(II.22b)}$$

$$Q_{\Delta h} = \frac{\Delta h}{h} \int_0^{r_t} f(r).dr. \qquad \text{(II.22c)}$$

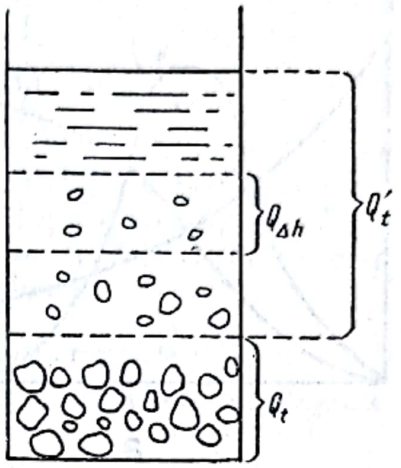


Fig. II.14 Cantităţile de dispersoid Q_t, Q'_t şi $Q_{\Delta h}$ determinate prin analiză sedimentometrică.

De asemenea, în analiza granulometrică a pulberilor (analiza de cernere cu ajutorul sitelor standard) se determină cantitatea :

$$q = \int_r^{\infty} f(r)\,dr$$

sau în procente :

$$q = 100 - \int_0^r f(r)\,dr.$$

În cazul soluţiilor de polimeri, distribuţiile se exprimă prin masele moleculare corespunzătoare fiecărei fracţiuni. Fie M masa moleculară a monomerului corespunzător, r — gradul de polimerizare (lungimea r-merului) şi P_r, numărul de moli ai merului r.

Greutatea fracţiunii respective va fi, evident, rMP_r. Raportul dintre această greutate şi greutatea totală a polimerilor din soluţie reprezintă, în acest caz, *fracţia molară de greutate :*

$$w_r = \frac{rMP_r}{\sum rMP_r} = \frac{rP_r}{\sum rP_r}, \qquad \text{(II.23)}$$

w_r fiind analog distribuţiei diferenţiale $f(r)$ stabilite anterior (II.21).

De asemenea se defineşte şi la soluţiile de polimeri o distribuţie integrală analogă celei precedente [relaţia (II.20)] :

$$W_r = \int_0^r w_r\,dr, \qquad \text{(II.24)}$$

cum şi *fracţia molară* a fiecărui mer r :

$$x_r = \frac{P_r}{\sum P_r}, \qquad \text{(II.25)}$$

numită, în termodinamica soluţiilor de polimeri, *frecvenţa distribuţiei.*

În fig. 11.15,*a* s-au reprezentat variaţiile acestor trei funcţiuni caracteristice ale soluţiilor de polimeri.

Forma curbelor de distribuţie diferenţială depinde, cum se vede în fig. 11.15, *b*. de omogenitatea amestecului, care se exprimă algebric prin factorul de neomogenitate definit prin relaţia (II.6).

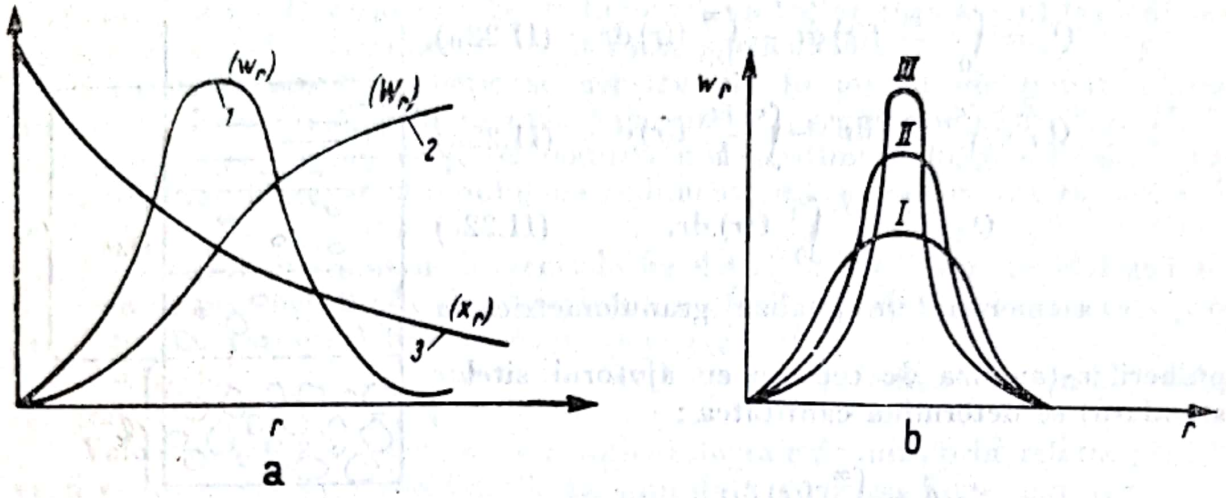


Fig. II.15 Variaţia funcţiunilor caracteristice ale soluţiilor de polimeri:
a — distribuţiile statistice; *1* — distribuţie diferenţială; *2* — distribuţie integrală; *3* — frecvenţa distribuţiei; *b* — trei distribuţii diferenţiale cu factori de neomogenitate diferiţi.

În cazul soluţiilor de polimeri, factorul de neomogenitate se poate exprima în acelaşi timp şi cu ajutorul gradului de polimerizare mediu numeric $\overline{r}_n$ şi al gradului de polimerizare mediu de greutate $\overline{r}_g$:

$$u = \frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_n} - 1 = \frac{\overline{r}_g}{\overline{r}_n} - 1, \qquad \text{(II.6)}$$

unde

$$\overline{r}_g = \frac{\Sigma r^2 P_r}{\Sigma r\, P_r} \text{ şi } \overline{r}_n = \frac{\Sigma r P_r}{\Sigma\, P_r}$$

sînt, respectiv, gradul de polimerizare mediu numeric $\overline{r}_n$ şi de greutate $\overline{r}_g$. În fig. II.15, *b*, distribuţia diferenţială cu maximul cel mai ascuţit corespunde factorului de neomogenitate minim. La sistemele cele mai omogene (monodisperse) cu $u = 0$, forma distribuţiei este cea reprezentată în fig. II.15, *b* (curba III).

Totuşi, polidispersarea nu a putut fi definită, încă, în mod absolut riguros prin nici una dintre metodele prezentate, chiar în cazul sistemelor mai simple, monoforme.

Întrucît, teoretic, există o infinitate de distribuţii caracteristice pentru unul şi acelaşi sistem şi fiecăreia îi poate corespunde o medie statistică diferită, sistemul respectiv este totdeauna nedeterminat.

Sistemele polidisperse mai pot fi caracterizate, de exemplu, şi prin distribuţia *numărului de particule* (al moleculelor), a *masei* (macromoleculare) sau a

suprafeței specifice. Aceste distribuții au, respectiv, valorile :

$$\left.\begin{aligned} N(r) &= \frac{f(r)}{m} = \frac{3f(r)}{4\pi r^3 \rho} \\ M(r) &= \frac{dQ}{dM} = \frac{f(r)}{4\pi r^2 N\rho} \\ S(r) &= 4\pi r^2 N(r) = \frac{3f(r)}{r\rho} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II.26)}$$

Din această cauză, atît masa m și raza r, cît și celelalte caracteristici ale particulelor coloide, posedă diferite medii statistice, după distribuția pe baza căreia au fost calculate. Astfel, pe lîngă dimensiunile medii definite anterior se mai definesc statistic încă nouă medii diferite, și anume :

diametrul mediu *modal* (din maximul distribuției diferențiale d_m);

diametrul mediu *median* (din valoarea maximă a distribuției integrale d_{med});

diametrul mediu *statistic* (media celor trei dimensiuni);

diametrul mediu *armonic* (calculat din valorile inverse ale celor trei dimensiuni);

diametrul mediu *efectiv* (diametrul eficace);

diametrul mediu *nominal* (diametrul unei sfere de același volum);

diametrul mediu de *lungime* ($d_l = \sum nx^2/\sum nx$);

diametrul mediu de *suprafață* ($d_s = \sum nx/\sum nx^2$);

diametrul mediu *de volum* ($D = \sqrt[3]{x_1 x_2 x_3}$).

Fiecare dintre aceste valori este dată de metode experimentale diferite (v. și tabela III.3). Cele mai multe metode experimentale furnizează valorile diametrului mediu de suprafață d_s și ale diametrului mediu de volum D.

b. **Sedimentometria centrifugală**. Sedimentometria simplă, gravitațională, nu se poate aplica, cum rezultă și din tabela II.1, decît la sistemele cu particule mai mari (eterogene). Pentru analiza dispersă a sistemelor coloide propriu-zise, macromoleculare și „înalt disperse", sedimentometria gravitațională se înlocuiește, de cele mai multe ori, cu sedimentometria în cîmp centrifugal sau sedimentometria centrifugală.

Prin centrifugare, viteza de sedimentare se accelerează proporțional cu un factor caracteristic β, numit factor de mărire a accelerației sau factor de accelerare :

$$\beta = \omega^2 x/g, \qquad \text{(II.27)}$$

unde produsul $\omega^2 x$ reprezintă accelerația centrifugală (ω este viteza unghiulară și x — raza respectivă), iar g este accelerația căderii libere.

Viteza de sedimentare centrifugală (v_c) devine atunci:

$$v_c = \beta v, \tag{II.28}$$

unde v este viteza de sedimentare gravitațională, dată de relația (II.13). Întrucît, conform relației (II.27), factorul β variază cu raza x (fig. II.16) sau cu distanța x a mobilului la axul de rotație, raza și masa particulelor vor fi date, în acest caz, de două relații diferite care se deduc în modul următor.

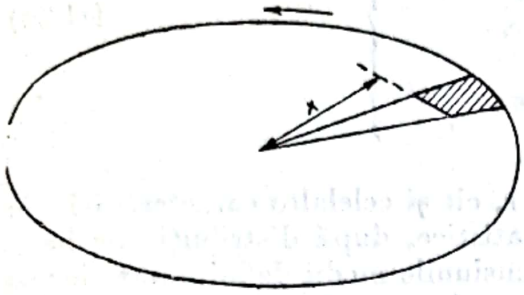


Fig. II.16 Variația spațiului de cădere x la sedimentarea centrifugă.

Se consideră viteza de sedimentare v_c:

$$v_c = dx/dt.$$

Înlocuind această valoare a lui v_c în relația (II.28), separînd variabilele și integrînd, se obține:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{2\,\omega^2 (\rho - \rho_0)\, r^2}{9\eta} \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt$$

sau

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)(t_2-t_1)}\ln\frac{x_2}{x_1}} \\ \text{și} \\ M &= \frac{6\pi r\eta\, N\rho}{(\rho-\rho_0)(t_2-t_1)\,\omega^2}\ln\frac{x_2}{x_1}, \end{aligned}\right\} \tag{II.29}$$

unde $(x_2 - x_1)$ este spațiul parcurs de stratul care sedimentează în intervalul de timp $t_2 - t_1$, pe direcția de acțiune a forței centrifuge, N este numărul lui Avogadro, iar M — masa particulei care are valoarea evidentă:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N = \frac{4}{3}\pi r^2 \rho N \cdot r.$$

Forma sub care s-a scris mai sus masa particulei (sau masa moleculară M) permite să se transforme această relație într-o relație mai simplă, înlocuind raportul $\rho/(\rho - \rho_0)$ cu echivalentul său:

$$\frac{\rho}{\rho - \rho_0} = \frac{1}{1 - V_s \rho_0},$$

unde V_s este volumul specific $\left(\frac{1}{\rho}\right)$ al dispersoidului și înlocuind de asemenea factorul $6\pi r\eta$ (coeficientul de frecare Stokes), prin valoarea sa în funcție de coeficientul de difuziune D, dată de o relație stabilită de E i n s t e i n pe baza legilor difuziunii

$$6\pi r\eta = \frac{RT}{ND}. \tag{II.30}$$

Se obține atunci, din nou, pentru masa particulelor, relația mai cunoscută :

$$M = \frac{RT}{D\,(1 - V_s\,\rho_0)\,(t_2 - t_1)\,\omega^2} \ln \frac{x^2}{x_1}, \qquad \text{(II.31a)}$$

care se aplică îndeosebi în determinările maselor macromoleculare (v. Cap. IX).

O altă formă, și mai simplă, a masei particulelor, utilizată în sedimentometria centrifugală, se obține înlocuind de la început viteza v_c cu expresia :

$$v_c = \omega^2 x S,$$

în care factorul

$$S = \frac{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}{\omega^2 x} \qquad \text{(II.32)}$$

este o nouă caracteristică generală a sedimentării, numită *constantă de sedimentare*, S (= 1 svedberg) reprezentînd viteza de sedimentare într-un cîmp centrifugal de o unitate CGS.

Cu această nouă notație, relația (II.31, *a*) ia forma și mai simplă :

$$M = \frac{RTS}{D\,(1 - V_s\,\rho_0)} = \frac{F_{st}S}{(1 - V_s\,\rho_0)}, \qquad \text{(II.31b)}$$

unde cu F_{st} s-a notat coeficientul de frecare Stokes al unui mol ($F_{st} = f\mathrm{N}$; v. pag. 44).

Datorită vitezelor de sedimentare mult mai mari (factorul de accelerare β variază de la cîteva sute pînă la cîteva zeci și sute de mii), viteze care măresc și interacțiunile particulelor respective cu mediul, sedimentometria centrifugă este susceptibilă de multe erori.

Cele mai multe abateri sînt cauzate de : interacțiunea cu dizolvantul, formarea curenților de convecție, orientarea moleculelor și antrenarea contraionilor dați de electroliții străini din soluție.

Pentru evitarea acestor abateri se iau o serie de precauțiuni atît la confecționarea utilajului respectiv, cît și în tehnica de lucru cum sînt : utilizarea eprubetelor cu profil conic, utilizarea dizolvanților indiferenți etc.

Variațiile viscozității cu temperatura, care se produc din cauza încălzirii prin frecare (ca și curenții de convecție), se corectează, la determinările de precizie, multiplicînd constanta de sedimentare S cu factorul :

$$\frac{\eta_t}{\eta_{20}^0} \cdot \frac{(1 - V_{s20}\,\rho_{20}^0)}{(1 - V_t\,\rho_t)},$$

unde indicele superior 0 marchează o proprietate a dizolvantului pur, iar celelalte simboluri au semnificația dată anterior. Abateri importante se produc, de asemenea, și din cauza variației viscozității cu volumul dispersoidului (concentrația), cum și prin difuziune. De aceea, analiza dispersă de centrifugare se efectuează ținînd seamă și de aceste variații (R i n d e, A r c h i b a l d etc.).

c. **Echilibrul de sedimentare.** În toate considerațiile precedente, particulele dispersoidului au fost considerate independente (fără interacțiuni) și fără mișcări proprii (agitație, difuziune), fiind permanent numai sub acțiunea cîmpului gravitațional sau centrifugal.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul sistemelor de particule mai mici, cum sînt gazele şi soluţiile moleculare, viteza de sedimentare scade, însă, foarte mult [v. relaţia (II.13)] şi poate deveni chiar neglijabilă în raport cu celelalte forţe moleculare. În acest caz, acţiunea cîmpului exterior este echilibrată, cum s-a atras atenţia de la început, numai de forţele moleculare, proprii, ale sistemului, şi sedimentarea se transformă într-un fenomen cinetic molecular, numit *echilibru de sedimentare*.

Energia potenţială a unui astfel de sistem este determinată de potenţialul chimic μ al sistemului, fiind, în general egală cu :

$$E = \mu + mgh,$$

unde m şi h sînt respectiv, masa şi înălţimea la care se află particula asupra căreia se exercită cîmpul gravitaţional, iar g este acceleraţia căderii libere.

Scriind condiţia de echilibru izoterm între două puncte diferite ale sistemului (h_0, h), de concentraţie, respectiv, c_0 şi c, şi ţinînd seamă de relaţia de definiţie a potenţialului chimic (II.17) din Anexă, din relaţia precedentă se deduce :

$$c = c_0 \, e^{-mg\,\Delta h/kT}, \qquad \text{(II.33)}$$

care este una şi aceeaşi cu legea hipsometrică (sau barometrică) Halley-Laplace, a variaţiei presiunii atmosferice [c din relaţia (II.33) se înlocuieşte, în acest caz, cu presiunea respectivă p].

Relaţia (II.33) se poate deduce de altfel, imediat, şi din distribuţia moleculară în cîmp gravitaţional, [distribuţia Boltzmann (II.39) din Anexă].

Variaţia concentraţiei, conform acestei relaţii, este cu totul neglijabilă în sistemele cu volum şi concentraţie mici, dar pot creşte considerabil prin mărirea concentraţiei şi prin centrifugare (fig. II.17). De aceea, echilibrul de sedimentare se aplică şi în analiza dispersă, îndeosebi sub forma sedimentometriei centrifugale şi va fi studiat în acest loc, cu toate că fenomenul respectiv face parte dintre fenomenele cinetice-moleculare (Cap. III).

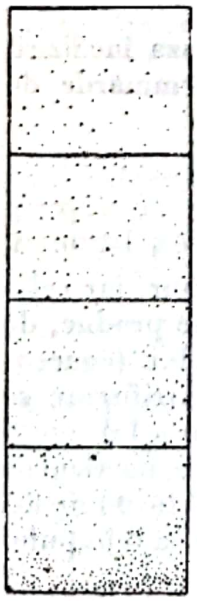


Fig. II.17 Distribuţia particulelor cu înălţimea la echilibrul de sedimentare într-un volum mic (J. Perrin). Liniile orizontale reprezintă patru secţiuni echidistante prin cuveta de experienţă făcute respectiv la : 5μ, 35μ, 65μ şi 95μ de la fundul cuvetei.

Condiţia principală de aplicare a sedimentometriei de echilibru este ca viteza de sedimentare v să fie mult mai mică decît viteza de difuziune v_{dif} :

$$v \ll v_{dif}.$$

Din această cauză, centrifugele utilizate în sedimentometria de echilibru au un factor de accelerare β mai mic decît celelalte (ultracentrifuge).

Se folosesc, de obicei, centrifugele cu factorul : $\beta \leqslant 20\,000$.

Atunci cînd această condiţie practică este îndeplinită, mişcarea particulelor atinge un regim staţionar şi pentru distribuţia concentraţiilor este valabilă relaţia (II.31).

Scanned with OKEN Scanner

Sedimentometria de echilibru se aplică, în special, la determinarea masei particulelor sau a masei macromoleculare a polimerilor înalți, fiind una dintre cele mai exacte metode experimentale folosite în acest scop.

În sedimentometria de echilibru gravitațională, masa particulelor este dată de relația (II.33), ținînd seamă că m din acea relație devine în acest caz masa eficace m' a particulelor. Fie :

$$m' = V(\rho - \rho_0),$$

ρ_0 fiind densitatea mediului (dizolvantului) și V — volumul particulei. Această relație poate fi scrisă sub forma :

$$m' = \frac{m}{\rho}(\rho - \rho_0) = m(1 - V_s \rho_0), \qquad \text{(II.34)}$$

unde m este masa reală a aceleiași particule și V_s — volumul său specific.

Experimental se determină concentrațiile și înălțimile h din relația (II.33). Pentru simplificare se determină, de obicei, înălțimea la care $c = \frac{c_0}{2}$ (notată cu $h_{1/2}$). Conform relației (II.33), $h_{1/2}$ este :

$$h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{Nm' g}. \qquad \text{(II.35)}$$

TABELA II.6

Înălțimea de înjumătățire a concentrației $h_{1/2}$ a diferitelor sisteme (J. Perrin)

Sistemul	Cîmpul de forțe	$M = Nm$,	$h_{1/2}$ cm
Aer	Gravitațional	30	$6 \cdot 10^5$
Emulsii de gumă arabică	Gravitațional	10^{10}—10^{11}	$1{,}8 \cdot 10^4$
Emulsii de gumă arabică	Centrifugal	10^5	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$

În tabela 6 se prezintă înălțimea de înjumătățire a concentrației aerului și a unor emulsii studiate de J. Perrin.

În cazul sedimentometriei centrifugale de echilibru, calculul masei moleculare se efectuează după relația (II.36) diferită de relația (II.29) :

$$M = \frac{2RT \ln (a/a_0)}{(1 - V_s \rho_0)\, \omega^2 (x^2 - x_0^2)}, \qquad \text{(II.36)}$$

unde în locul concentrațiilor s-au scris activitățile dispersoidului [relația (I.26) din Anexă], relația aplicîndu-se și la sistemele neideale, la care factorii de activitate γ sînt cunoscuți.

Relația (II.36) se deduce din relația (II.33) astfel :

Se diferențiază relația (II.33) și se înlocuiește g cu accelerația centrifugală și masa eficace m' cu masa reală, conform relației (II.34). Se obține astfel ecuația :

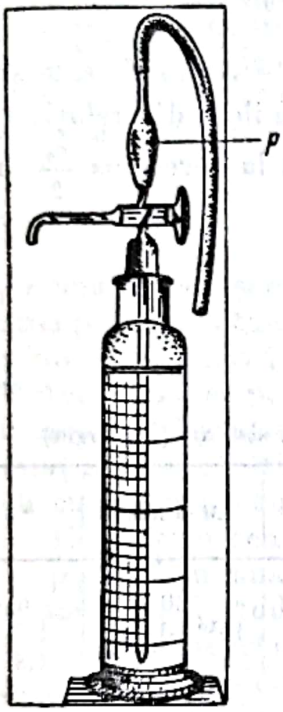
$$-\frac{dc}{c} = \frac{Nm(1 - V_s \rho_0)}{RT}\, \omega^2 x\, dx.$$

Această ecuaţie integrată între două valori ale parametrului x (distanţa dintre mobil pînă la axul de rotaţie al centrifugei) şi rezolvată în raport cu $M = Nm$, duce tocmai la relaţia căutată (II.36).

§ 4. APARATE DE SEDIMENTOMETRIE ŞI APLICAŢIILE SEDIMENTĂRII

a. Utilajul sedimentometriei gravitaţionale. Cele mai cunoscute aparate de laborator pentru sedimentometria simplă, gravitaţională, sînt cilindrii de sedimentare şi balanţele simple sau automate (înregistratoare).

În fig. II.18 se reprezintă un cilindru de sedimentare, cunoscut în tehnică sub numele de aparatul Andreasen.



← Fig. II.18 Aparatul (cilindrul) de sedimentare Andreasen. Dispersoidul este scos, în timpul sedimentării cu ajutorul pipetei *p*, pentru a fi cîntărit.

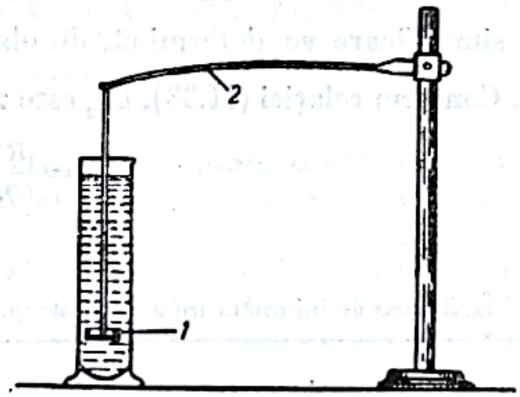


Fig. II.19 Balanţa de sedimentare Figurovski. Cantitatea de sediment depusă pe talerul *1* al balanţei este direct proporţională cu deplasarea braţului de cuarţ *2*, care se citeşte la un microscop prevăzut cu micrometru ocular.

Cu acest aparat, spaţiul de cădere al dispersoidului h_x se citeşte direct la gradaţiile cilindrului respectiv (v. figura).

Dintre balanţele de sedimentare, cele mai cunoscute sînt balanţa de sedimentare simplă cu braţ de cuarţ Figurovski (fig. II. 19) şi balanţa înregistratoare Sven Odén (fig. II.20).

Balanţele de sedimentare automate prezintă avantajul că înregistrează automat şi timpul corespunzător fiecărei fracţiuni cîntărite; totuşi, rezultatele obţinute cu aceste dispozitive nu au, în general, o precizie mai mare decît rezultatele obţinute cu celelalte dispozitive (K u h n, 1960).

În locul cîntăririi se foloseşte adeseori şi metoda determinării densităţii solilor cu ajutorul *hidrometrelor*, cum sînt plutitoarele Berg (fig. II.21), hidrometrul Casagrande etc.

O metodă asemănătoare, folosită mult în tehnică, este şi metoda pipetării suspensiei de la o anumită înălţime (cum se procedează şi cu aparatul Andreasen).

Scanned with OKEN Scanner

Calculul funcţiei de repartiţie se face, în acest caz, conform relaţiei (II.22 c), determinîndu-se la fiecare fracţiune pipetată, densitatea şi concentraţia respectivă.

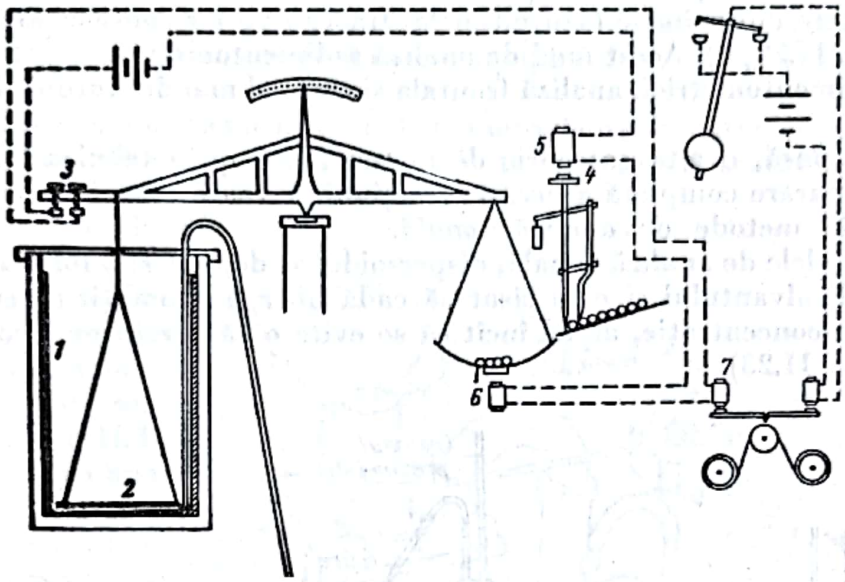


Fig. II.20 Balanţa de sedimentare automată Sven Odén-Correns (liniile întrerupte reprezintă releul electric de automatizare):
1 — vasul de sedimentare; *2* — taler; *3* — contact electric; *5, 7* — electromagnet; *6* — talerul cu greutăţi (alice) care se depun automat (cîte una).

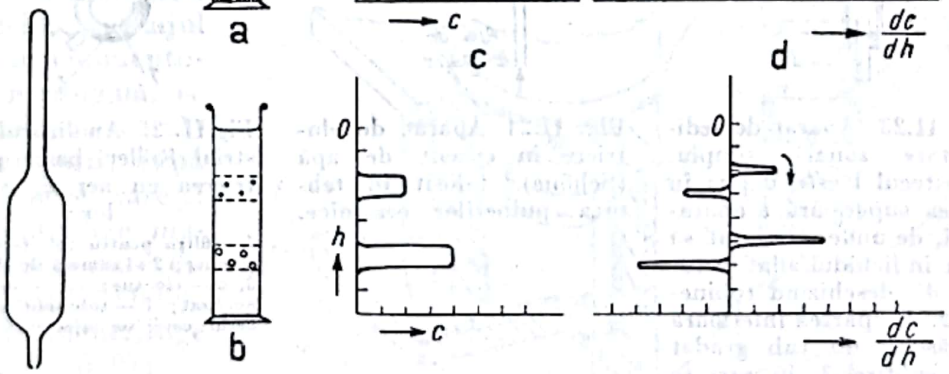


Fig. II.21 Plutitorul Berg.

Fig. II.22 Analiza de sedimentare frontală (*a*) şi zonală (*b*). În figură s-au redat şi curbele de variaţie a concentraţiei dispersoidului cu înălţimea corespunzătoare, reprezentate direct (*c*) sau prin diagrame „şliren" (*d*).

Tot pe o determinare a densităţii se bazează şi dispozitivul mai vechi Wiegner, care, într-o formă modificată, a fost propus ulterior şi de W. Ostwald.

Scanned with OKEN Scanner

În metodele descrise pînă aici, tehnica determinării fracţiunilor dispersoidului nu permite separarea totală a fiecărei fracţiuni în parte, fiecare dintre ele adăugîndu-se la cele precedente (cu viteză de sedimentare mai mare), astfel încît numai o parte din primele (sau ultimele) fracţiuni apar complet libere de celelalte (v. fig. II.22, *a*). Acest mod de analiză sedimentometrică a fost denumit în tehnica sedimentometriei, analiză frontală şi este cel mai des întîlnit la metodele curente.

Există, însă, o altă categorie de metode, care prin tehnica lor de lucru, permit o separare completă a fiecărei fracţiuni de toate celelalte. Ele constituie aşa-numitele metode de *analiză zonală*.

În metodele de analiză zonală, dispersoidul se depune sub formă de strat pe suprafaţa dizolvantului şi este lăsat să cadă liber, în condiţii determinate de volum şi de concentraţie, astfel încît să se evite o cădere în masă a întregului strat (v. fig. II.23).

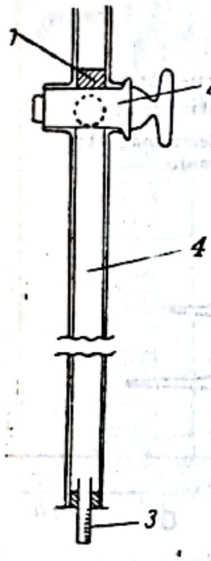


Fig. II.23 Aparat de sedimentare zonală simplu. Amestecul 1 este depus în partea superioară a aparatului, de unde este lăsat să cadă în lichidul aflat în tubul *4*, deschizînd robinetul *2*. La partea inferioară se găseşte un tub gradat mai subţire *3*, în care se face observaţia „zonelor" de sediment.

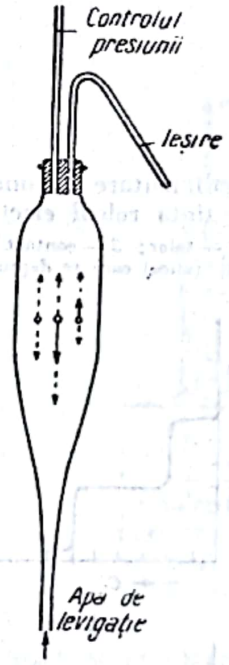


Fig. II.24 Aparat de elutriere în curent de apă (Schöne), folosit în tehnica pulberilor ceramice.

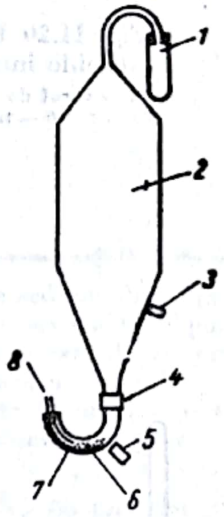


Fig. II. 25 Analizorul industrial Roller, bazat pe elutrierea cu aer a pulberilor:

1 — filtru pentru colectarea fracţiunilor; *2* — cameră de elutriere; *3*, *5* — ciocane; *6* — proba de analizat; *7* — tub subţire pentru aerul care se injectează prin *8*.

În fig. II.22 s-au reprezentat grafic variaţia concentraţiei de-a lungul coloanei de sedimentare în cele două metode, cum şi diagramele optice de analiză refractometrică („şliren"), corespunzătoare.

Printre metodele de analiză frontală se numără metoda gradientului de densitate (în care amestecul este lăsat să cadă ca în metoda anterioară, dar pe un amestec de dizolvanţi astfel preparat, încît să se realizeze un gradient de densitate crescătoare pe parcursul de cădere al fiecărei fracţiuni), cum şi metodele de spălare în contracurent sau de elutriere cu apă (v. fig. II.24) şi în curent de gaze (fig. II.25).

Se realizează, de asemenea, pentru analizele sedimentometrice de serie, industriale şi diferite sedimentometre automate, cum este aparatul numit micromerograf ş.a.

Cu nici unul dintre aceste aparate nu se pot atinge precizia şi fineţea de observaţie care se obţin folosind metodele de centrifugare (v. tabela II.3).

De aceea, cu aparatele descrise pînă aici nu se analizează, în general, decît amestecurile mai grosiere, tehnice (emulsii, suspensii, pulberi etc.). Pentru analiza coloizilor propriuzişi şi a soluţiilor de polimeri, metodele de centrifugare şi ultracentrifugele sînt absolut necesare.

b. Utilajul sedimentometriei centrifugale. Centrifugele, utilajul principal în sedimentometria centrifugală, se pot împărţi în următoarele categorii, după factorul de accelerare β:

— centrifuge manuale sau acţionate direct, electric ($\beta \leqslant 1\,000$);

— supercentrifuge ($\beta = 500...20\,000$);

— ultracentrifuge de serie ($\beta = 2 \cdot 10^4 ... 4 \cdot 10^5$);

— ultracentrifuge de experienţă ($\beta > 400\,000$).

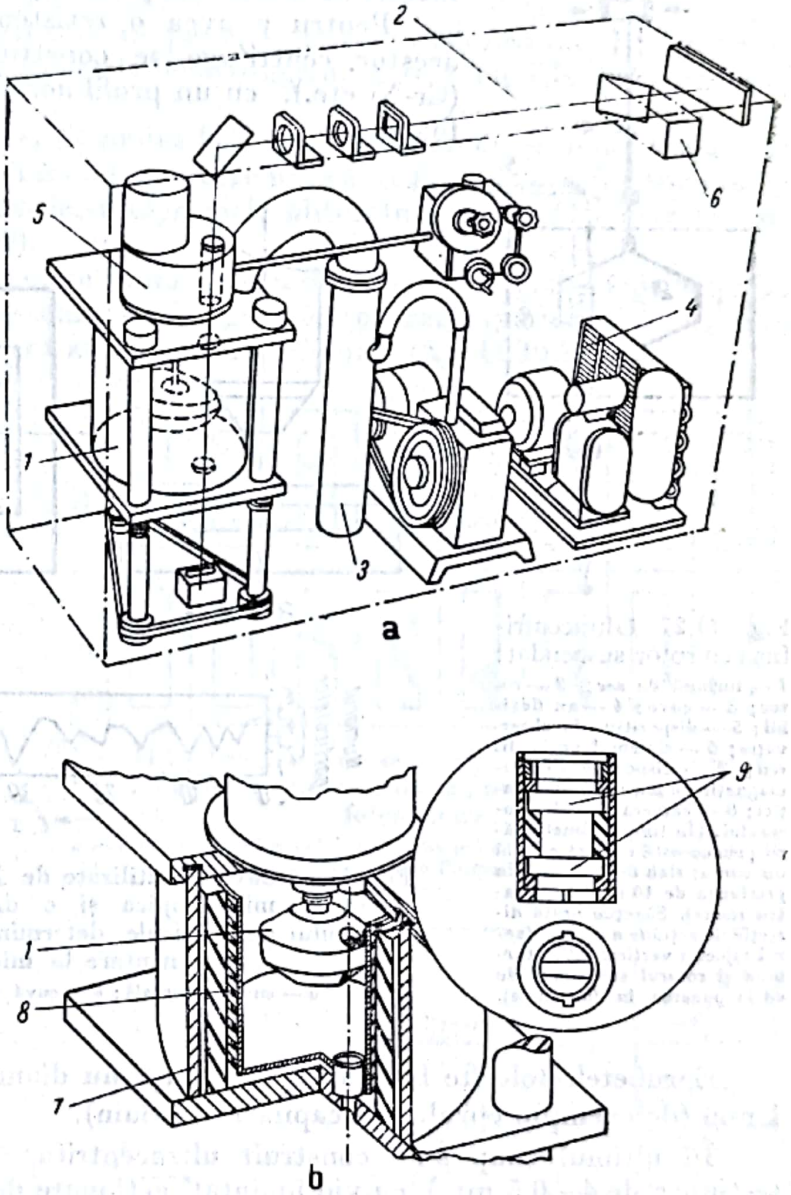


Fig. II.26 Ultracentrifugă modernă tip „Spinco": *a* — schema constructivă; *b* — secţiune în camera de vid a rotorului *1*; *1* — rotorul centrifugii; *2* — dispozitiv de înregistrare automată a concentraţiei; *3* — instalaţie de vid; *4* — instalaţie de răcire; *5* — agregat de acţionare a rotorului; *6* — fereastră de observaţie; *7* — izolaţie termică; *8* — ferestre de cuarţ văzute într-o secţiune longitudinală a cuvetei cu soluţia analizată.

În fig. II.26 s-a reprodus schema unei ultracentrifuge moderne, cunoscute, prevăzute cu instalaţii auxiliare de termostatare, răcire, vid şi înregistrare fotografică a diagramelor de variaţie a gradientului de concentraţie [x şi (dc/dx)].

La ultracentrifugele mai puternice ($\beta > 400\,000$), materialele din care sînt confecţionate se uzează şi nu pot fi utilizate decît la un număr mic de încercări; de aceea nu se construiesc în serie.

Svedberg, realizatorul primei ultracentrifuge (1926), a construit astfel de ultracentrifuge experimentale cu factori de accelerare pînă la $\beta = 4 \cdot 10^6$.

Pentru a avea o rezistenţă cît mai mare, rotorul acestor centrifuge se construieşte din aliaje speciale (Cr-Ni etc.), cu un profil aerodinamic şi cu dimensiuni foarte mici.

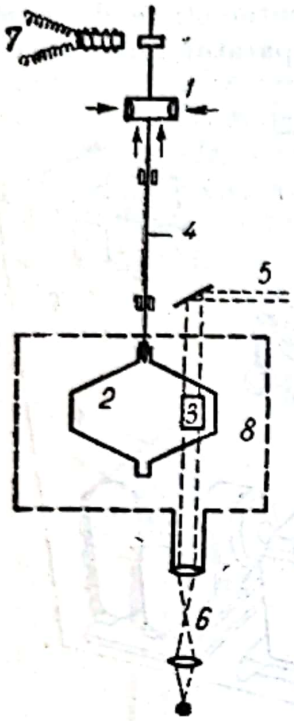


Fig. II.27 Ultracentrifugă cu rotor suspendat: *1* — turbină de aer; *2* — rotor; *3* — cuvă; *4* — ax flexibil; *5* — dispozitiv de observaţie; *6* — sistemul optic şi lupă; *7* — dispozitiv electromagnetic de măsurare a turaţiei; *8* — camera de vid a rotorului. (În timpul funcţionării prin această cameră circulă un curent slab de hidrogen la presiunea de 10 mm Hg, pentru răcire). Săgeţile arată direcţia de acţiune a aerului (aerul injectat vertical ridică turbina şi rotorul suspendat de ea la punerea în funcţiune).

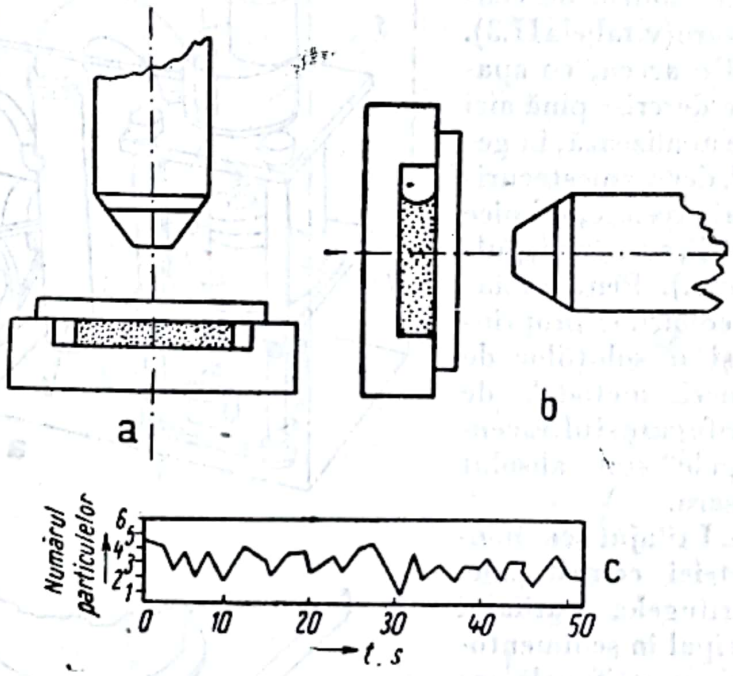


Fig. II.28 Cuvetele utilizate de J. Perrin în analiza sedimentometrică microscopică şi o diagramă de înregistrare a numărului de particule, determinat prin echilibru de sedimentare la microscop:
a — cuvă orizontală; *b* — cuvă verticală; *c* — diagramă.

Eprubetele folosite la aceste centrifuge au diametrul de 1—2 cm pînă la 1 mm (de exemplu eprubetele capilare Mc Bain).

În ultimul timp s-au construit ultracentrifuge cu rotor suspendat (cu secţiunea de 4—0,5 mm), cu vid înaintat, acţionate de cîmpul magnetic al unui solenoid, atingînd pînă la $6 \cdot 10^5$ rot/s ($\beta = 10^{10}$). Deşi aceste centrifuge nu prezintă deocamdată nici un interes practic, se pare că sistemul aplicat la realizarea lor va putea fi generalizat şi la centrifugele de serie, pentru a le mări stabilitatea şi uniformitatea de lucru (v. fig. II.27). Din datele experimentale obţinute

Scanned with OKEN Scanner

prin centrifugare se calculează apoi caracteristicile sistemelor studiate conform relaţiilor (II.29), (II.31) şi (II.36) de mai înainte.

Concentraţia (densitatea) şi distanţa x din aceste relaţii se determină prin două feluri de metode : macroscopice şi microscopice.

În metodele microscopice, probele de analizat se introduc în cuvete speciale, cum sînt cuvetele Perrin, Fürth, Westgren etc.

Cu aceste dispozitive, utilizate de obicei la sedimentometria simplă, gravitaţională, particulele sînt numărate direct cu ajutorul microscopului şi al micrometrelor anexate la el (v. fig. II.28).

Metodele cele mai utilizate în prezent, atît în sedimentometria gravitaţională cît şi în sedimentometria centrifugală, sînt metodele microscopice, optice şi chimico-analitice.

Dintre metodele optice, la rîndul lor, cele mai comode şi mai precise sînt metodele de absorbţie în lumină monocromatică şi metodele refractometrice.

În metodele de absorbţie, fotogramele obţinute se microfotometrează pe aceeaşi peliculă (fig. II.29).

Metodele refractometrice se subîmpart în două feluri de metode principale :

1. *Metoda scalei*, prin care se fotografiază o scară gradată văzută prin solul respectiv, şi se compară apoi cu scara originală (fig. II.30,*a*).

2. *Metoda „şliren“*, bazată pe efectul optic cu acelaşi nume, care se produce la trecerea unui fascicul luminos prin gradientul de concentraţie al stratului de separaţie aflat în mişcare.

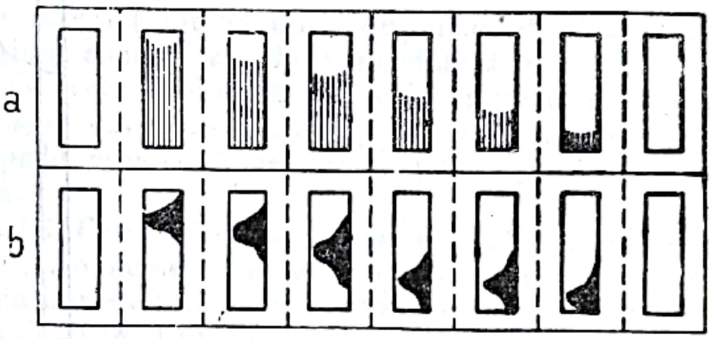


Fig. II.29 Diagrama de sedimentare a unei soluţii de proteine, obţinută prin metoda absorbţiei luminii şi microfotometrare :

a — fotograma de bază obţinută în timpul centrifugării soluţiei ; *b* — diagramă de sedimentare şliren-Philpott corespunzătoare.

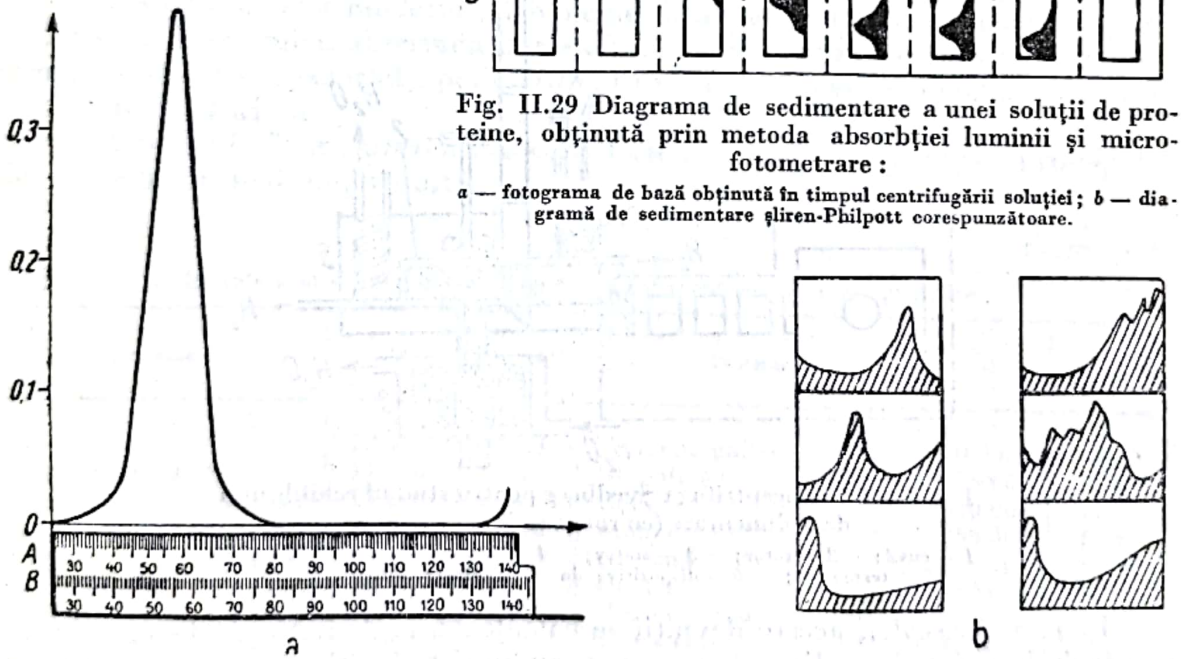


Fig. II.30 Diagramele de sedimentare a unor proteine, în cîmp centrifugal ($\beta = 25\,000$) :

a — diagramă calculată prin metoda scalei ; *b* — diagramă şliren-Philpott.

Ambele metode se bazează pe proporționalitatea dintre indicele de refracție n și concentrația c, adică :

$$(n - n_0) = \alpha \cdot c, \qquad \text{(II.3)}$$

cum și pe relația :

$$\Delta = \frac{a}{n} \cdot \frac{dn}{dx}$$

(α și a sînt constante) dintre devierea „șliren" Δ, indicele de refracție n și gradientul acestuia dn/dx.

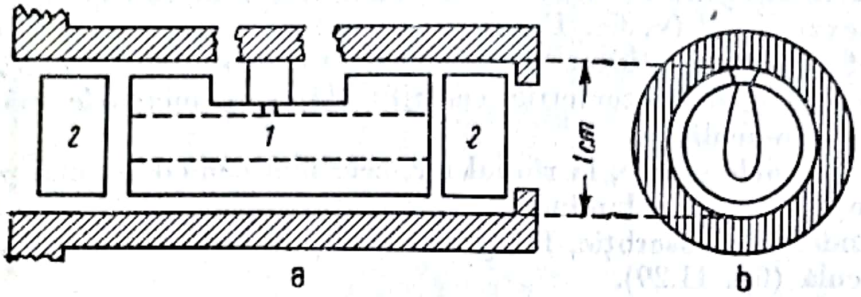


Fig. II.31 Cuvetă de ultracentrifugă (*1*) cu ferestre de cuarț (*2*) :
a — secțiune longitudinală; *b* — secțiune transversală.

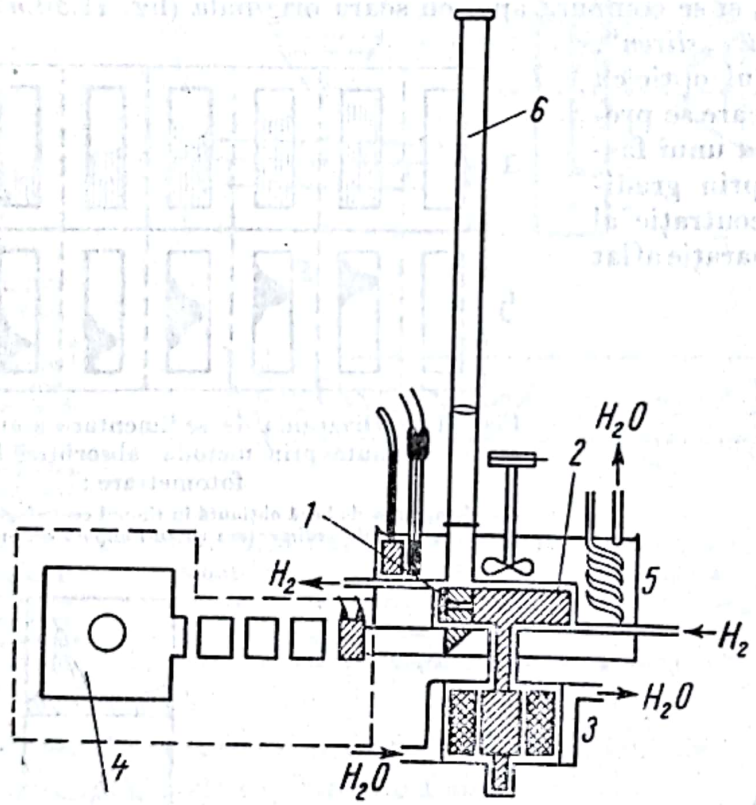


Fig. II.32 Ultracentrifuga Svedberg pentru studiul echilibrului de sedimentare (cu rotor acționat direct) :
1 — cuvă; *2* — rotor; *3* — motor; *4* — dispozitive de observație; *5* — termostat; *6* — dispozitiv de înregistrare fotografic.

În metoda scalei, aceste deviații se calculează matematic de fiecare dată, construind curba de sedimentare punct cu punct, în timp ce prin metoda șliren se înregistrează direct diagramele : $x - (dc/dx)$.

Întrucît difuziunea particulelor din soluţiile analizate continuă, de obicei, şi după centrifugare, metodele de înregistrare fotografică, cum sînt metodele de mai sus, sînt indispensabile sedimentometriei centrifugale.

Rotorul şi eprubetele de centrifugare (cuvetele) se confecţionează în acest scop cu pereţi transparenţi (de obicei din sticlă de cuarţ), cum se vede şi în fig. II. 31.

Sedimentometria centrifugală de echilibru, fiind legată de o viteză limitată ($\beta \leqslant 20\,000$), este mai greoaie, nu dă indicaţii asupra formei particulelor şi nici asupra polidispersării sistemelor paucidisperse (cu distribuţii întrerupte), cu toate că rezultatele obţinute prin această metodă sînt, în general, mai precise decît rezultatele obţinute prin toate celelalte metode (v. fig. II. 32).

Din această cauză, metoda echilibrului de sedimentare se completează aproape întotdeauna şi cu determinări de viteză de sedimentare.

Cele mai multe erori în sedimentometria centrifugală se pot datori abaterilor de la legile soluţiilor ideale (în soluţii concentrate aflate în echilibru de sedimentare), şi frecării, în cazul sistemelor polidisperse sau formate din particule (macromolecule) ramificate. De asemenea pot produce erori în cazul soluţiilor care conţin electroliţi (prin antrenarea contraionilor de particulele care sedimentează), curenţii de convecţie, orientarea unor molecule pe direcţii diferite şi interacţiunile chimice cu mediul.

Un exemplu cunoscut de interacţiune chimică dispersoid-dizolvant, la centrifugare, este acela al soluţiilor concentrate de nitroceluloză în acetonă.

Majoritatea acestor cauze de erori se elimină prin utilizarea dizolvanţilor neutri (indiferenţi) care prezintă, în schimb, dezavantajul de a fi mai compresibili şi de a se evapora mai repede, ceea ce de asemenea trebuie să se evite la determinările de mare precizie.

c. Aplicaţiile sedimentometriei. Cele mai multe şi mai importante aplicaţii le are sedimentometria modernă în biologie (la separarea şi studiul virusurilor, al factorilor biochimici, al fermenţilor etc.), în chimia substanţelor albuminoide, chimia celulozei şi a celorlalţi polimeri înalţi şi în chimia şi tehnologia silicaţilor (argile, pămînturi etc.).

În tabela II. 7 sînt prezentate caracteristicile sedimentometrice principale ale proteinelor mai importante.

TABELA II.7

Masele moleculare şi constantele de sedimentare ale unor proteine

Proteine	M	$S^{1)} \cdot 10^{13}$	Proteina	M	$S \cdot 10^{13}$
Citocrom	12 400	1,83	Ferment galben	80 000	5,76
Lactoalbumină	17 400	1,9	Globulină	153 000	7,12
Mioglobină	17 000	20	Edestină	310 000	12,8
Lactoglobulină	40 000	3,12	Amandină	330 000	12,5
Tripsină	37 000	3,3	Catalază	250 000	11,3
Ovalbumină	42 000	3,55	Urează	480 000	18,6
Hemoglobină	68 000	4,41	Hemocianină	$8{,}7 \cdot 10^6$	103,0
Serumalbumină	69 000	4,46	Virus B.S.	$7{,}6 \cdot 10^6$	146,0

1) $S = 1$ svedberg.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA II.8

Lungimea macromoleculelor de nitroceluloză, determinată prin analiza sedimentometrică şi prin alte metode, în Å

Fracţiunea, *M*	Sedimentometrie	Roentgenometrie	Viscozimetrie	Refractometrie
6 200	140	129	152	—
30 000	538	580	756	—
80 000	1 380	1 636	1 486	1 060
199 000	2 246	3 868	3 068	1 880
613 000	4 352	11 912	6 750	3 650

În tabela II. 8 se prezintă lungimea diferitelor macromolecule de nitroceluloză, determinată sedimentometric, în comparaţie cu rezultatele obţinute prin alte metode. După cum se vede în această tabelă, rezultatele sedimentometrice ocupă o poziţie mijlocie între rezultatele date de diferitele metode de analiză dispersă.

Posibilităţile şi perspectivele de dezvoltare ale sedimentometriei sînt, deci, şi azi, cu toată vechimea şi simplitatea metodei, destul de mari.

BIBLIOGRAFIE

Alexander, A. E., Johnson, P. *Colloid Science.* Oxford, Clarendon Press, 1950.
Alexander, J. *Colloid Chemistry.* vol. VII, New York, Reinhold, 1950.
Bechhold, H. *Die Kolloide in Biologie u. Medizin.* Dresden, Steinkopff, 1920.
Buzàgh, A. *Kolloidik.* Dresden, Steinkopff, 1936.
Eitel, W. *The Physical Chemistry of the Silicates.* Chicago, Univ. Press, 1952.
Eucken, A. *Energie u. Wärmeinhalt.* În : Wienner-Harms Hndb. d. Exp. Phys., vol. VIII, Leipzig, Akad. Verlag, 1929.
Fischer, E. *Colloidal Dispersions.* New York, J. Wiley, 1953.
Griessbach, R. *Austauschadsorption in theorie u. Praxis.* Berlin, Akad. Verlag, 1957.
Holzmüller, W., Altenburg K. *Physik der Kunststoffe.* Berlin, Akad. Verlag, 1961.
Jirgensons, B. Straumanis, M. *A. short Textbook of Colloidchemistry.* Londra, Pergamon Press, 1959.
Корельманн, Бюлет. строительной техн., 5, 1956.
Krczil, F. *Untersuchung u. Bewertung technischer Adsorptionsstoffe.* Leipzig, Akad. Verlag, 1931.
Kuhn, A. *Kolloidchemisches Taschenbuch.* Leipzig, Akad. Verlag. Geest u. Portig, 1960.
Кузнецов, В. Д. *Поверхностая энергия твердых тел.* Гостеоретісдаг, Москва, 1954.
Левич, В. Г. *Физико-химическая хидродинамика* Москва, Изд. Акад. Наук. С.С.С.Р., 1952.
Липатов, С. М. *физико-химия коллоидов.* Госхимиздат, Москва, 1948.
Manegold, E. *Allgemeine u. angewandte Kolloidkunde.* 2 vol., Heidelberg, 1956—1958.
Meurice, A., Meurice Ch. *Analyse des produits des industries chimiques.* 2 vol. Paris, Dunod, 1949.
Mysels, J. K. *Introduction to colloid chemistry.* Londra, Interscience publishers, London, 1959.
Ostwald, Wo. Kolloid zeitschrift. 1, 1907, p. 291, 331.
Staudinger, H. *Organische Kolloidchemie.* Braunschweig, Vieweg Verlag, 1950.
Stauff, J. *Kolloidchemie.* Berlin Göttingen-Heidelberg, Springer Verlag, 1960.
Tanford, Ch. *Physical Chemistry of Macromolecules.* New York, J. Wiley, 1961.
Tompa, H. *Polymer Solutions.* Londra, Butterworth Scient. Publ., 1956.
Ţilenschi, S. Rev. de chimie. 5, 1954, p. 305.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

FENOMENE CINETICE MOLECULARE (FENOMENE DE TRANSPORT)

Cele mai simple fenomene cinetice-moleculare care se produc în sistemele coloide sînt fenomenele generale de transport, care au loc şi în sistemele moleculare : *difuziunea*, *osmoza*, *curgerea* (frecarea internă) şi *echilibrul de sedimentare* (studiat anterior la fenomenele generale de sedimentare).

Deosebit de aceste fenomene generale, în sistemele coloide se mai produc şi alte fenomene cinetice-moleculare, specifice acestor sisteme, cum sînt : *mişcarea browniană*, *fluctuaţiile statistice*, *difuziunea rotaţională*, *dispersarea dielectrică*.

§ 1. FENOMENE GENERALE DE TRANSPORT

a. **Difuziunea.** Difuziunea este cel mai simplu fenomen de transport, constînd în egalizarea spontană a presiunii gazelor, sau a concentraţiei soluţiilor, ca efect al agitaţiei termice moleculare.

Difuziunea particulelor coloide se produce cu viteze de acelaşi ordin de mărime cu viteza de difuziune a moleculelor şi urmează, în general, pe lîngă anumite legi proprii speciale, şi legile generale ale difuziunii moleculare.

Studiul cantitativ, matematic, al difuziunii moleculelor simple a fost efectuat prima dată de F i c k (1855) şi S t e f a n (1860).

Difuziunea particulelor coloide a fost studiată prima dată de I. G. B o r ş c i o v (1860) şi de T h. G r a h a m (1861), care au aplicat-o la separarea coloizilor de cristaloizi, stabilind şi o relaţie matematică a difuziunii prin capilarele membranelor dializante (v. Cap. II).

Difuziunea se defineşte cantitativ prin spaţiul x, parcurs pe o anumită direcţie, într-un timp dat t, de particulele respective, şi prin viteza de difuziune v.

Viteza de difuziune se exprimă, la rîndul ei, prin numărul de particule n difuzate în unitatea de timp, printr-o suprafaţă dată s, perpendiculară pe direcţia considerată.

Aceste mărimi sînt legate de concentraţia c a dispersoidului prin relaţia fundamentală :

$$v = \frac{dn}{dt} = - Ds \frac{dc}{dx}, \qquad \text{(III. 1)}$$

stabilită prima dată de Fick şi cunoscută sub numele de legea întîi a lui Fick. Forma generală a legii Fick pentru difuziunea în toate direcţiile (x, y, z), este :

$$\vec{v} = \frac{dn}{dt} = - Ds \operatorname{grad} c, \qquad \text{(III.2)}$$

unde

$$\text{grad } c = \frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k$$

(i, j, k sînt vectorii de referință).

Constanta de proporționalitate D din relația (III. 2) dintre viteza de difuziune și gradientul concentrației este definită univoc, pe baza celei de-a doua legi a lui Fick:

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad ^{1)} \qquad \text{(III.3)}$$

care se deduce matematic din relația precedentă.

Constanta D din relația de mai sus, numită coeficient de difuziune, este cea mai importantă caracteristică a difuziunii.

Astfel, în timp ce viteza de mișcare absolută a particulelor coloide este de același ordin de mărime cu viteza de mișcare a moleculelor (fiind o consecință directă a acesteia), coeficientul de difuziune al particulelor are valori mult mai mici, care scad și mai mult cu creșterea dimensiunii particulelor (tabela III. 1).

TABELA III.1

Coeficienții de difuziune ai unor substanțe micro- și macromoleculare (coloidale), în apă

Substanța	$D \cdot 10^5$ cm²/zi	Substanța	$D \cdot 10^5$ cm²/s
HCl 0,1 n	2,71	Maltoză	0,42
KCl 0,1 n	1,59	Lactalbumină	0,106
Ovalbumină ($pH = 8$)	0,41	Lactoglobulină	0,073
Oleat de sodiu (0,15 m)	0,28	Serumalbumină	0,061
FeO · OH ($pH = 5$)	0,61	Urează	0,035
NaCl 0,05 n	1,39	Hemocianină	0,014

Relația fundamentală (III.1) se deduce, după Einstein, din condiția de echilibru dinamic dintre forța de difuziune și forța de frecare Stokes [relația (II. 12)].

Forța de difuziune se poate calcula, la rîndul ei, fie din variația potențialului chimic al soluției, pe direcția de difuziune, fie din energia de distribuție, conform legii lui Boltzmann [Anexa relația (II. 29)]. În ambele cazuri se consideră numărul n de particule (moli) dintr-un volum $V = sx$ și variația acestui număr. Fie:

$$n = sxc$$

sau

$$dn = scdx \quad (c = \text{const.}; \; s = \text{const.})$$

---

[1]) Sau după toate direcțiile:

$$\frac{dc}{dt} = -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right).$$

Scanned with OKEN Scanner

și

$$dx = V dt \quad (V = \text{const.}).$$

Deci

$$dn = sc\, V\, dt,$$

care, înlocuit în ecuațiile potențialului chimic, duce la relațiile căutate (III. 1) — (III. 3).

Aceste relații sînt valabile cu condiția evidentă ca și legea lui Stokes, pe care se bazează, să fie respectată. Această lege nu este însă valabilă decît în cazul unor particule sferice de rază r, suficient de mari în raport cu drumul liber mijlociu molecular λ, sau :

$$r \gg \lambda.$$

Această condiție este bine îndeplinită în cazul sistemelor coloide corpusculare (sferocoloizi). În acest caz, drumul liber mijlociu al moleculelor este de același ordin de mărime, pentru toate lichidele, cu viteza moleculelor, astfel încît se poate determina chiar masa moleculară M din coeficientul de difuziune D. Se aplică atunci o relație stabilită mai de mult (R i e c k e, 1890) între coeficientul D, λ și viteza moleculelor exprimată prin timpul T, care permite să se scrie (v. Anexa I) :

$$D = \text{const. } \lambda \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}$$

și deci

$$D\ M^{1/2} = \text{const.},$$

unde constanta are valori cuprinse între 5 și 7; abaterile experimentale de la această relație sînt produse de obicei, numai de solvatarea moleculelor și de asociație (S t a u f f).

În cazul sistemelor cu un grad de dispersie diferit, cînd condiția $r \gg \lambda$ nu mai este respectată, calculul statistic permite să se stabilească și alte valori ale parametrului $\frac{1}{f}$ diferite de $\frac{1}{6\pi r\eta}$ [v. relația (II.12)], după cum raportul λ/r este mai mic, egal sau mai mare decît unitatea.

În tabela III. 2 sînt date valorile acestui parametru în toate cele trei cazuri menționate.

TABELA III.2

Valorile parametrului $1/f$ din ecuația coeficientului de difuziune (II.30)

$r > \lambda$	$r \approx \lambda$	$r < \lambda$
$\frac{1}{f} = \frac{1}{6\pi r\eta}\left(1 + A\frac{1}{r}\right)$	$\frac{1}{f} = \frac{1}{6\pi\eta r}\left[1 + \frac{\lambda}{r}(A + D\exp\frac{cr}{\lambda})\right]$	$\frac{1}{f} = \frac{3}{4\pi v\rho r^2} \cdot \frac{1}{\alpha}$
$A = 0{,}7 \ldots 0{,}9$	$D = 0{,}3$ $c = 1 \ldots 2$	ρ = densitatea dizolvantului $\alpha = 1 \ldots 1{,}4$ v = viteza medie a moleculelor dizolvantului

Verificarea legilor difuziunii se face integrînd relaţia (III. 3) în următoarele condiţii :

— coeficientul D este independent de concentraţie;

— concentraţia iniţială (la $t = 0$) este egală cu concentraţia soluţiei ($c = c_0$) pentru $x \leqslant 0$ şi egală cu zero pentru $x \geqslant 0$ ($c = 0$);

— lungimea stratului total de soluţie, studiat, este suficient de mare, astfel încît la sfîrşitul determinărilor, concentraţia iniţială c_0 să rămînă neschimbată la valori suficient de mari ale lui x (grosimea stratului de difuziune, măsurată de la interfaţa celor două soluţii).

În aceste condiţii se găseşte, pentru ecuaţia (III. 3), soluţia generală :

$$c_{(t,x)} = \frac{c_0}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy\right) \qquad \text{(III.4)}$$

unde :

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Soluţia (III. 4) a ecuaţiei (III. 3) prezintă avantajul că integrala din expresia (III. 4) reprezintă tocmai *integrala curbei normale de probabilităţi* („integrala erorilor"), ale cărei valori sînt date în tabela III. 3.

TABELA III.3

Valorile integralei erorilor ψ pentru variaţii ale raportului $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ cuprinse între 0,01 şi 0,99

$\frac{c}{c_0}$	$\psi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy$	y	$\frac{c}{c_0}$
0,010	0,98	1,6450	0,990
0,020	0,96	1,4522	0,98
0,030	0,94	1,3301	0,97
0,040	0,92	1,2379	0,96
0,050	0,90	1,1632	0,95
0,100	0,80	0,9061	0,900
0,200	0,60	0,5951	0,800
0,300	0,40	0,3708	0,700
0,400	0,20	0,1791	0,600
0,500	0,00	0,0000	0,500

Funcţiunea exprimată de relaţia (III. 4) se poate reprezenta grafic şi are aspectul din fig. III. 1, *a*.

De asemenea, diferenţiind relaţia (III. 4) se obţine şi o altă formă a ecuaţiei respective, reprezentînd distribuţia gradientului de concentraţie $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ în stratul de difuziune sau, analitic :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp.\frac{-x^2}{4Dt}, \qquad \text{(III.5)}$$

a cărui variaţie este, de asemenea, reprezentată în fig. III. 1, *b*.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul în care coeficientul D variază cu concentrația (îndeosebi la concentrații mari, cînd premisele legii lui Stokes nu mai sînt adevărate), se găsește pentru ecuația (III. 3) o altă soluție (B o l t z m a n n L., 1894), și anume:

$$D_{(c)} = -\frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\int_0^c x\,dc = -\frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\int_{-\infty}^{x} x\frac{dc}{dx}dx,$$

care se stabilește considerînd pe c o funcție de $(x/t^{1/2})$.

O relație mai simplă, explicită, între D și c, a fost propusă mai recent de A. P o l s o n (1938) și N. G r a l e n (1944):

$$D_{(c)} = D_0(1 + K_D c),$$

unde D_0 este coeficientul de difuziune la diluție infinită ($c \to 0$), iar K_D se exprimă după Polson și Schultz, în funcție de „al doilea coeficient virial B^* al presiunii osmotice" (v. punctul *b*, următor) și masa moleculară, conform relației:

$$K_D = 2B^* M/RT,$$

relație completată prin cercetările ulterioare ale lui J. R o s e n b e r g și O. B e c k m a n n (1945) etc.

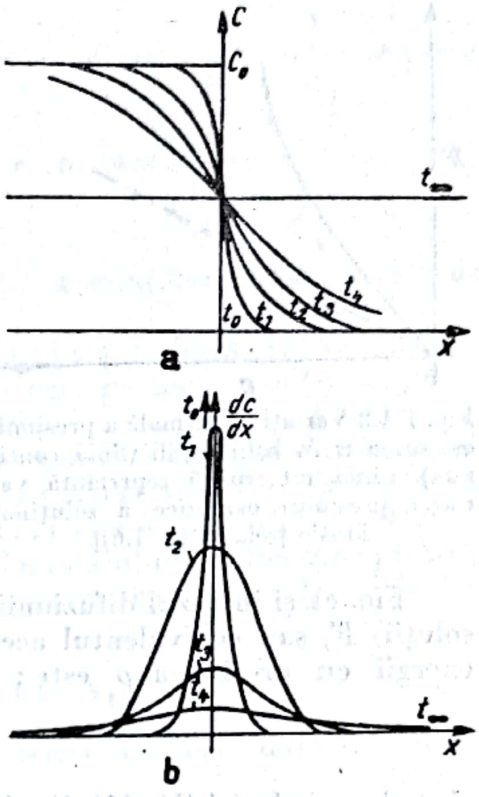


Fig. III.1 Distribuția concentrațiilor (a) și a gradientului de concentrație (b), la patru timpuri diferite (t_1, t_2, t_3, t_4).

Modul în care se determină experimental mărimile caracteristice difuziunii (D, x și t) este expus la paragraful următor. Aplicațiile mai importante ale acestui fenomen, în chimia coloizilor, sînt descrise la § 5 și vor fi întîlnite foarte des în capitolele următoare. Pentru cazul special al coloizilor macromoleculari, la care difuziunea se aplică îndeosebi la stabilirea masei macromoleculare, considerațiile precedente vor fi reluate în Cap. IX.

— b. **Presiunea osmotică.** Fenomenul osmozei sau fenomenul de difuziune selectivă prin porii membranelor semipermeabile ale moleculelor dintr-o soluție este cel dintîi fenomen de transport studiat în chimie. El a fost remarcat prima dată tocmai la unele soluții coloide naturale (N o l l e t, 1748; R. D u t r o c h e t, 1827; T h. G r a h a m, 1854 etc.) și prezintă în chimia coloizilor o importanță deosebită.

Particulele coloide fiind totdeauna mult mai mari decît moleculele dizolvanților obișnuiți, difuziunea selectivă a acestora are loc și în prezența membranelor cu pori mai mari, cum sînt membranele utilizate la dializă (v. Cap. II). Totuși, presiunea propriu-zisă care se exercită asupra membranelor respective, sau *presiunea osmotică*, este, la coloizii simpli liofobi, mult mai mică decît în soluțiile micromoleculare, din cauză că, în același raport în care crește mărimea particulelor, scade numărul acestora. Numai soluțiile produșilor macromole-

culari (coloizii liofili) au o presiune osmotică anormală, care permite deosebirea acestora de coloizii simpli și de soluțiile substanțelor micromoleculare (fig. III.2), care va fi explicată la descrierea sistemelor respective (Cap. VIII).

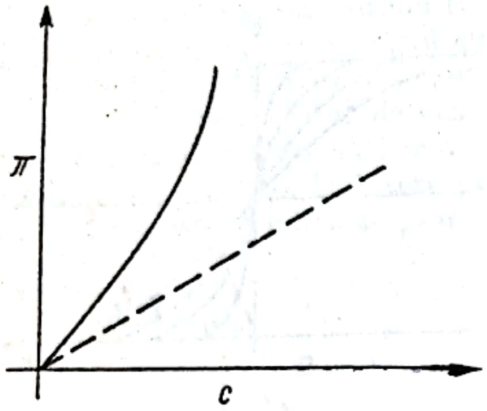


Fig. III.2 Variația anormală a presiunii osmotice π în solii liofili (linia continuă). Linia întreruptă reprezintă variația presiunii osmotice a soluțiilor ideale [relația (VII.6)].

Presiunea din interiorul unei soluții este de aceeași natură cu presiunea hidrostatică a lichidului respectiv; diferența de presiune, care se exercită în exterior asupra membranelor semipermeabile, sau în alte cazuri, este datorită unei creșteri de presiune (energie) a aceluiași lichid, ca urmare a creșterii numărului de particule într-o singură parte a soluției. Întrucît în soluțiile diluate, cu o comportare ideală, presiunea osmotică π urmează legea lui van't Hoff:

$$\pi = cRT, \qquad \text{(III.6)}$$

s-a considerat multă vreme că presiunea osmotică e datorită ciocnirii moleculelor solvatului c din soluție, ceea ce, după cum se știe astăzi, este inexact.

Fie, ca și în cazul difuziunii, forța sau energia liberă a unui amestec (a unei soluții) F, sau echivalentul acesteia μ (potențialul chimic). Variația acestei energii cu presiunea p este:

$$\frac{dF}{dp} = \frac{d\mu}{dp} = V$$

și, în baza relației (II. 11) din Anexă a potențialului chimic se obține:

$$\frac{d\mu}{dp} = V = RT\frac{d\ln p_s}{dp}$$

sau, deoarece la soluții V = const., prin integrare (la echilibru) rezultă:

$$V(p - p_s^{(0)}) = V\pi = -RT\ln\frac{p_s^{(0)}}{p_s^{(1)}},$$

unde $p_s^{(0)}$ și $p_s^{(1)}$ sînt presiunile vaporilor saturanți ale dizolvantului pur, respectiv, a soluției.

Deoarece în soluțiile care urmează legea lui Raoult [relația (II. 16) din Anexă] presiunile sînt proporționale cu numărul de molecule sau cu fracțiile molare respective, se obține

$$\pi = -\frac{RT}{V}\ln N_1,$$

unde: $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ (fracția molară a componentului 1, și anume dizolvantul) și mai departe, ținînd seamă că:

$$N_1 = 1 - N_2$$

rezultă :

$$\pi = -\frac{RT}{V}\ln(1 - N_2) \tag{III.7}$$

sau *relaţia generală a presiunii osmotice a soluţiilor ideale* (care urmează legea lui Raoult).

Se observă că relaţia (III. 7) în cazul soluţiilor diluate, pentru care este valabilă relaţia :

$$\ln(1 - N_2) \approx -N_2 \text{ şi } \frac{N_2}{V} = c \text{ (molaritatea)},$$

trece, în relaţia (III. 6) a lui van't Hoff.

Legea lui van't Hoff este deci o lege limită a soluţiilor ideale diluate de substanţe cu molecule mici (micromoleculare).

Legea generală (III. 7), care a fost dedusă mai sus pe baza legii lui Raoult, poate fi demonstrată direct termodinamic statistic, pe baza modelului cuasi-cristalin al soluţiilor, urmînd metoda substituţiei.

Considerînd, în cazul soluţiilor ideale, că moleculele solvatului sînt independente şi de acelaşi ordin de mărime cu moleculele dizolvantului, numărul total al configuraţiilor rezultate (prin substituţie 1 : 1) sau probabilitatea termodinamică [(II. 25) din Anexă], va fi egal cu însuşi numărul moleculelor respective.

Valoarea entropiei de configuraţie va fi, atunci, conform relaţiei fundamentale (II. 34) din Anexă :

$$\Delta S_1 = N \cdot k \ln \mathcal{P}_1 = R \ln N_1.$$

Pe de altă parte, valoarea energiei libere termodinamice, dată de relaţia fundamentală (II.4) va fi la echilibru :

$$-\Delta F = -\pi V_1 = T\,\Delta S_1 - \Delta H_1,$$

unde, cu premisele arătate (menţinerea neschimbată a configuraţiei) :

$$\Delta H \approx 0.$$

Se obţine deci, ţinînd seama de valoarea precedentă a entropiei ΔS_1, din nou :

$$\pi V_1 = -RT \ln N_1. \tag{III.8a}$$

Această relaţie exprimă, în acelaşi timp, şi legea generalizată a lui Raoult, deoarece, în conformitate cu relaţia generală dedusă la început şi cu relaţia de definiţie (II.12) din Anexă a activităţii :

$$\pi V = -RT \ln \frac{p_s^{(0)}}{p_s^1} = -RT \ln a, \tag{III.8b}$$

se obţine, mai departe, comparînd aceeaşi relaţie cu relaţia (III.7) :

$$a_1 = N_1 \tag{III.9}$$

sau legea generalizată a lui Raoult [relaţia (II.16) din Anexă].

Totodată, rezultatul de mai sus arată că variațiile entropiei se pot calcula din modelele moleculare ale solvatului, abaterile de la legea soluțiilor ideale fiind, de fapt, abateri de la legea statistică a entropiei (medii).

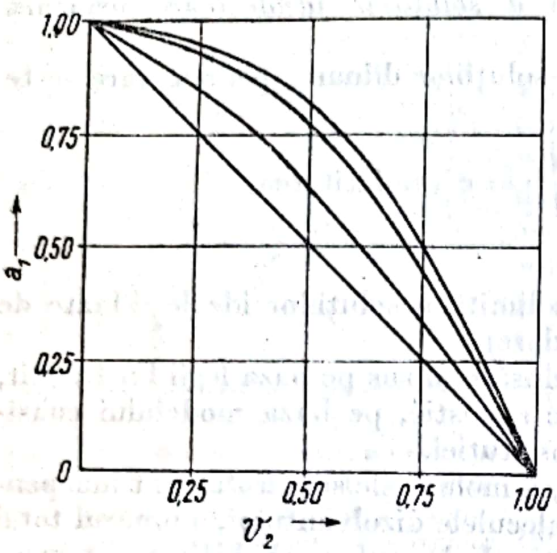


Fig. III.3 Variația activității substanțelor dizolvate micro- și macromoleculare cu fracțiile molare la diferite grade de polimerizare.

Această concluzie este foarte importantă pentru chimia produșilor macromoleculari și a soluțiilor coloide și va fi utilizată mereu la studiul sistemelor respective (v. Partea a treia).

După cum se vede și din fig. III.3, abaterile activității solvatului și, deci, ale entropiei sînt cu atît mai mari, cu cît și moleculele sale sînt mai mari, entropiile de diluare reale fiind totdeauna mult mai mari, decît entropia de diluare ideală.

Uneori se reprezintă și variația activității cu fracția de volum [1]). Acest mod de reprezentare prezintă în chimia coloizilor, două avantaje foarte importante :

1) permite utilizarea corecțiilor de volum, pentru abaterile de la idealitate (cum sînt corecția van der Waals, sau corecțiile menționate mai jos) și

2) permite aplicarea în calcule, după modelul statistic, a caracteristicilor de formă ale macromoleculelor, cum sînt macromoleculele liniare etc. (v. Cap. VIII).

Pentru soluțiile *neideale* de tipul amestecurilor *simple* sau „strict regulate". [v. relațiile (II.19) din Anexă], H i l d e b r a n d a arătat, în 1950, că coeficienții de activitate ai acestor soluții se pot exprima prin relațiile :

$$RT \ln f_1 = N_2^2 A_0 \text{ și } RT \ln f_2 = (1 - N_2)^2 A_0$$

unde f_1 și f_2 sînt, respectiv, coeficienții de activitate ai dizolvantului și solvatului, iar A_0 este o funcție de temperatură care se poate calcula din căldura de amestec integrală ΔH, conform relației :

$$A_0 = 4\Delta\overline{H} = 4\,(N_1\,\Delta H_1 + N_2\,\Delta\,H_2),$$

atunci cînd fracțiile molare sînt egale $\left(N_1 = N_2 = \frac{1}{2}\right)$.

Din relația de mai sus se deduce și relația presiunii osmotice a soluțiilor simple (strict regulate). Conform relației (III.8b) rezultă :

$$\frac{\pi V_1}{RT} = -\ln\,(1 - N_2) - N_2^2 A_0/RT. \qquad \text{(III.8c)}$$

[1]) Fracțiile molare de volum se definesc prin relații asemănătoare cu relațiile de definiție a fracțiilor molare [v. relația (II. 15) din Anexă] :

$$\varphi_i = \frac{n_i V_{0i}}{\Sigma n_i V_{0i}}$$

Relațiile lui Hildebrand, pentru soluțiile simple, fiind deduse prin aproximare din dezvoltarea în serie a valorilor activității, pot fi înlocuite cu o expresie mai simplă, analogă legii gazelor reale, exprimate cu ajutorul așa-numiților coeficienți viriali.

Legea gazelor reale se exprimă prin metoda coeficienților viriali, astfel ($n = 1$ mol):

$$pV = nRT + B^*p + C^*p^2 + \ldots$$

În mod analog, legea presiunii osmotice a soluțiilor neideale poate fi exprimată prin ecuația:

$$\pi = \frac{c_g}{M} RT + B^*c_g^2 + \ldots \qquad \text{(III.10)}$$

care se aplică, îndeosebi, la determinarea masei moleculare a produșilor macromoleculari (v. Cap. VIII), c_g fiind concentrația gravimetrică a dispersoidului (g/l).

Întrucît presiunea osmotică determină implicit și o coborîre a presiunii vaporilor saturanți ai dizolvantului și a punctului de înghețare, aceeași relație se poate exprima și cu ajutorul factorului osmotic, sau crioscopic g, în modul următor:

$$\frac{\pi V_1}{RT} = -g_1 \ln (1 - N_2).$$

Metodele experimentale aplicate în chimia coloidală la determinarea presiunii osmotice vor fi descrise la paragraful următor. Aplicațiile mai importante vor fi tratate, ca și cele ale difuziunii, la § 5 și în capitolele următoare.

c. Viscozitatea. Studiul curgerii lichidelor este strîns legat de aproape toate fenomenele specifice coloizilor și are o importanță generală în chimia acestor sisteme, la fel cu toate celelalte fenomene de transport.

Coeficientul de frecare internă, sau *viscozitatea* η, definită conform legii fundamentale a lui Newton [v. Anexa I, relația (I.4)], s-a calculat cinetic statistic, avînd, în cazul gazelor ideale, o valoare determinată în funcție de raza „eficace" și masa moleculelor, dar independentă de presiune sau de densitate [v. Anexa I, relația (I.5)].

Această proprietate remarcabilă a viscozității gazelor și lichidelor ideale, care a permis definirea viscozității ca o caracteristică moleculară, nu mai este însă valabilă decît cu aproximație în cazul gazelor reale [v. relațiile (I.5)] și nu este valabilă de loc în cazul soluțiilor.

Or, tocmai aceste anomalii au permis, ca și în cazul osmozei și al difuziunii, corelarea viscozității cu celelalte proprietăți specifice ale sistemelor disperse.

Tratarea cantitativă a viscozității nu se poate face, însă, riguros matematic, decît în cazul soluțiilor foarte diluate.

În cazul soluțiilor mai concentrate și al soluțiilor de molecule foarte mari (coloizi liofili), tratarea cantitativă a viscozității se face prin completarea hidrodinamicii clasice cu noțiuni care fac obiectul unei ramuri noi a acestei științe: *reologia*.

Din acest punct de vedere, toate lichidele se împart în două mari categorii: lichide care urmează relația fundamentală (I.4) din Anexă, numite

lichide newtoniene, şi lichide care nu urmează acea relaţie, numite *lichide neneewtoniene*. Acestea se împart la rîndul lor în mai multe subclase (v. Cap. VIII—XI), care fac obiectul reologiei.

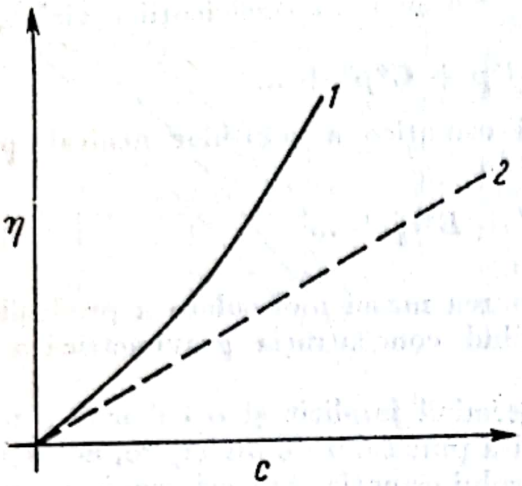


Fig. III.4 Variaţia viscozităţii coloizilor cu concentraţia :
1 — coloizi liofili; *2* — coloizi liofobi.

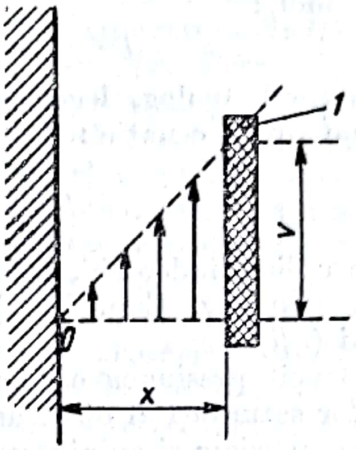


Fig. III.5 Gradientul de viteză al curgerii laminare a unui fluid între un perete fix şi o placă *1* ce se mişcă cu viteza *v* prin fluid la distanţă *x* de peretele respectiv.

În consideraţiile care urmează se va trata, deocamdată, numai despre viscozitatea soluţiilor diluate şi a coloizilor corpusculari (sferocoloizi). Anomaliile mult mai mari ale viscozităţii coloizilor anizometrici liniari (v. fig. III.4) şi ale soluţiilor concentrate vor fi tratate în capitolele următoare şi în Partea a treia.

Pe lîngă viscozitatea η, comportarea la curgere a lichidelor se mai caracterizează şi prin tensiunea de forfecare τ a curgerii (sau tensiunea tangenţială), definită tot prin ecuaţia fundamentală (I.4) din Anexă :

$$\tau = \mathrm{d}F/\mathrm{d}s = -\eta\,(\mathrm{d}v/\mathrm{d}x), \qquad \text{(III.11)}$$

cum şi prin mărimea inversă a viscozităţii, numită fluiditate :

$$\varphi = \frac{1}{\eta}. \qquad \text{(III.12)}$$

Considerînd raportul $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$, numit şi gradientul de viteză al curgerii (fig. III.5) ca o deformare a curgerii, η şi φ corespund, respectiv, modulului de elasticitate (Young) şi coeficientului de proporţionalitate din legea fundamentală a elasticităţii (Hooke). În chimia coloidală este avantajoasă, de asemenea, interpretarea viscozităţii în termenide energie calorică E, rezultată prin disiparea energiei de mişcare ($mv^2/2$) în masa fluidului care curge. Expresia matematică a viscozităţii devine atunci (ţinînd seamă de dimensiuni) :

$$\eta = E/\,(\mathrm{d}v/\mathrm{d}x)^2. \qquad \text{(III.13)}$$

Această relaţie se aplică, îndeosebi, la calculul aportului (incrementului) adus la viscozitatea totală a unei soluţii, de către substanţa dizolvată (de

obicei, o substanță macromoleculară), aport care depinde de frecarea moleculelor solvatului de moleculele dizolvantului aflate în mișcare relativă unele față de altele.

Viscozitatea soluțiilor se exprimă, de obicei, prin raportul dintre viscozitatea dinamică a sistemului respectiv η și viscozitatea dinamică a mediului de dispersie (dizolvantului) independent η_0:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

raport numit *viscozitate relativă*.

Viscozitatea relativă a soluțiilor foarte diluate de particule sferice, rigide, independente, dar suficient de mari în raport cu moleculele dizolvantului (pentru ca masa acestuia să poată fi considerată ca un mediu continuu), urmează, în cazul curgerii strict laminare ($Re < 1$), relația fundamentală a lui Einstein:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\ \varphi_2, \tag{III.14}$$

unde $\mathcal{V}_2$ este volumul parțial al solvatului $\left(\varphi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)$.

Această relație se mai exprimă, de obicei, și sub forma:

$$\frac{\eta_r - 1}{\varphi_2} = 2{,}5$$

sau, deoarece în condițiile inițiale (soluții foarte diluate)

$$\varphi_2 \approx \frac{V_2}{V_1} \approx \frac{c_g}{\rho_2},$$

$$\frac{\eta_r - 1}{c_g} = \frac{2{,}5}{\rho_2}$$

în care expresia de la numărător:

$$\eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{sp}$$

a fost denumită *viscozitate specifică*, iar raportul

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

a fost numit *viscozitate redusă* sau *indice de viscozitate* (η_{sp}).

Cu aceste notații, relația fundamentală (III.14) ia forma simplă:

$$\eta_{sp} = 2{,}5\ \varphi_2 \tag{III.15}$$

sau

$$(\eta_{sp}) = \frac{2{,}5}{\rho_2}. \tag{III.16}$$

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea redusă a soluțiilor de macromolecule satisface și ea, în anumite cazuri, o relație fundamentală în chimia coloidală, stabilită de S t a u d i n g e r, la început sub forma :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM$$

(unde M este masa macromoleculară și K o constantă) și apoi sub forma mai exactă :

$$[\eta] = KM \qquad \text{(III.17)}$$

unde simbolul $[\eta]$ reprezintă limita :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right),$$

mărime numită *viscozitate intrinsecă*. S-a ajuns la această formulare ținînd seama că relația (III.17) nu este valabilă decît pentru anumite soluții de macromolecule filiforme reunite sub formă de gheme izometrice, prin care dizolvantul poate curge liber (fără interacțiuni) și numai la diluții foarte mari, (așa cum a fost dată în relația de definiție a mărimii respective).

În celelalte cazuri, raportul η_{sp}/c (viscozitatea redusă) variază cu masa macromoleculelor M în mod diferit, după forma particulelor.

Astfel, în seriile omologe de substanțe organice cu molecule sferice, raportul η_{sp}/c este constant, așa cum prevede și relația lui Einstein, (III.14) pe cînd în cazul moleculelor liniare strînse (gheme) sau anizometrice (bastonașe), el variază, respectiv :

— direct proporțional cu numărul atomilor de carbon,

— direct proporțional cu pătratul acestui număr (H u g g i n s, 1942).

Pentru o generalitate mai mare, relația (III.14) mai poate fi dată (B ü r g e r s, 1938) și sub forma (φ fiind volumul parțial al solvatului) :

$$\eta_{sp}/\varphi = K, \qquad \text{(III.18)}$$

unde K are valoarea calculată de E i n s t e i n (=2,5) pentru molecule sferice, sau o valoare diferită, în funcție de factorul de orientare f și de factorul de asimetrie α al moleculelor, conform formulei :

$$K = \frac{\alpha^2 f}{\ln 2\alpha - 3/2}.$$

Pînă în prezent nu s-a putut stabili, însă, o teorie generală riguroasă a viscozității tuturor soluțiilor de polimeri. Cea mai generală relație, care redă variația viscozității cu concentrația, este relația semiempirică (H u g g i n s) :

$$\eta_{sp} = [\eta]\, c + K' [\eta]^2 c^2 + \ldots \qquad \text{(III.19)}$$

sau relația asemănătoare (S i m h a) :

$$\eta_{sp} = 2{,}5\ \varphi_2 + 14{,}1\ \varphi_2^2 + \ldots \qquad \text{(III.20)}$$

unde s-au introdus și alte constante, K' fiind o constantă de interacțiune etc.

Ca urmare a acestor cercetări şi concluzii, s-a ajuns la o relaţie modificată, a viscozităţii întrinsece în funcţie de greutatea moleculară, de forma (F l o r y, M a r k, H o u w i n k):

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad \text{(III.21)}$$

în care constantele K şi α au valori diferite după natura substanţelor dizolvate şi a dizolvantului (v. tabela III.4).

TABELA III.4

Valorile constantelor K şi α din relaţia Flory-Mark-Houwink

Substanţa	Dizolvantul		$K \cdot 10^4$	α
Nitroceluloză	Acetonă,	27°C	0,38	1,0
Acetat de nitroceluloză	Acetonă,	25°C	9,1	0,67
Poliizobutilenă	Izobutilenă	20°C	3,6	0,64
Polimetracrilat	Acetonă,	30°C	1,6	0,67
Poliacetat de vinil	Acetonă,	30°C	2,8	0,67
Alcool polivinilic	Apă,	30°C	5,9	0,67
Policlorură de vinil	Ciclohexanonă,	25°C	0,11	1,0
Celuloză	Licoare Schweizer	25°C	18,0	0,72

Cauzele principale care produc abaterile viscozităţii de la legile şi relaţiile stabilite sînt:

— solvatarea diferită;
— mărimea particulelor (lungimea, masă);
— forma particulelor (asimetria, ramificarea);
— interacţiunile (forţele) dizolvant-solvat;
— polidispersarea.

Aceste cauze principale produc două efecte importante, care fac astăzi obiectul reologiei şi al fizico-chimiei soluţiilor de polimeri (v. Cap. VIII):

— orientarea particulelor în cîmpurile de forţă exterioară şi
— structurarea sistemului dizolvant-solvat.

Totuşi, deşi aceste cauze sînt cunoscute astăzi destul de bine, ele nu au putut fi corelate cantitativ în mod satisfăcător.

Astfel, solvatarea produce întotdeauna o creştere a viscozităţii, cum rezultă şi din tabela (III.5), însă ea poate să fie cu totul diferită, la unele substanţe, cum sînt argila, amidonul, nitroceluloza etc.

TABELA III.5

Solvatarea unor substanţe cu viscozităţi anormale (raportul dintre volumul parţial ϑ_2 şi volumul specific ϑ al substanţei uscate [1])

Substanţa	$\frac{\vartheta_2}{\vartheta}$	Substanţa	$\frac{\vartheta_2}{\vartheta}$
Zahăr în apă	1,6	Amidon în apă	20
Ovalbumină	0,9	Gelatină (40°C)	6
Sulf în apă	1,2	Gelatină (20°C)	30
Latex diluat	1,00	Nitroceluloză în acetat de etil	80
Argilă în apă	9	Cauciuc în benzen	300—500

1) Valorile ϑ_2/ϑ din tabelă au fost măsurate comparîndu-se relaţia fundamentală (III.14) (Einstein) cu relaţia generalizată (III.20) (Simha).

Tot astfel creşte viscozitatea şi cu asimetria moleculară (raportul l/d dintre lungime şi grosimea moleculei).

Totuşi, creşterea gradului de asimetrie nu poate explica totdeauna, cantitativ, creşterea viscozităţii. În tabela III.6 sînt date, ca exemplu, valorile lungimii macromoleculelor polistirenului dizolvat în dizolvanţi buni (care nu produc încreţirea moleculei) şi în dizolvanţi slabi, determinate prin metoda difuziunii luminii, comparate cu valorile corespunzătoare ale viscozităţii aceleiaşi soluţii. După cum se vede în această tabelă, în timp ce lungimea macromoleculelor respective creşte abia cu 10—20%, vicozitatea creşte cu 400% la dizolvantul cel mai bun (toluenul) faţă de cel mai slab (butanonă + izopropanol).

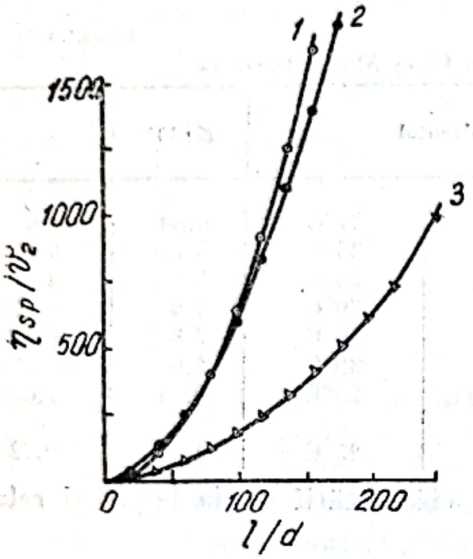


Fig. III.6 Variaţia raportului $(\eta_{sp}/\mathcal{V}_2)$ cu factorul de asimetrie (l/d) după diferitele relaţii ale viscozităţii.

TABELA III.6

Viscozitatea intrinsecă şi lungimea macromoleculelor l ale polistirenului în diferiţi dizolvanţi

Dizolvantul	l, Å	$[\eta]$
Toluen	2 370	7,6
Diclor-etan	2 390	5,3
Butanonă	2 100	2,3
Butanonă + izopropanol	1 900	1,6

Din această cauză, diferitele teorii care au fost propuse pentru explicarea acestor abateri le explică, uneori, în mod cu totul diferit.

În fig. III.6 se arată variaţia raportului $\eta_{sp}/\mathcal{V}_2$ cu coeficientul de asimetrie l/d, după relaţiile matematice propuse respectiv de W. Kuhn (curba *1*), Simha (curba *2*) şi Bürgers (curba *3*).

Abaterile cele mai mari ale viscozităţii (în soluţii diluate) se produc, în soluţiile polimerilor liniari, formaţi din macromolecule lungi, filiforme.

Viscozitatea acestor macromolecule poate avea, uneori, o comportare anormală chiar şi la variaţia vitezei sau a gradientului de curgere (dv/dx). Principial, în conformitate cu relaţia (III.11) (Newton), la acelaşi τ (=const.) viscozitatea η ar trebui să scadă cu creşterea gradientului de viteză. Or, s-a constatat experimental că viscozitatea unor compuşi macromoleculari liniari tinde spre o valoare constantă cu creşterea gradientului de viteză (W. şi H. Kuhn, 1945; A. Peterlin, 1953 ş.a.). Pentru a explica şi această anomalie a fost necesar să se conceapă un model mai complet al macromoleculelor liniare, cum este modelul „şiragului de perle" (fig. III.7), care are, şi o viscozitate internă, datorită curgerii dizolvantului (sau spălării) prin interiorul ghemelor respective.

Pe baza acestui model s-au putut efectua şi unele calcule termodinamice-statistice mai complete, care nu au dus totuşi la un rezultat general, definitiv.

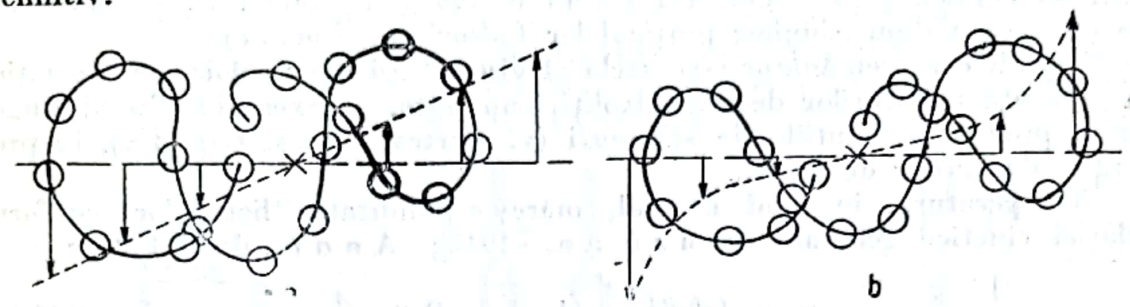


Fig. III.7 O macromoleculă încreţită sub formă de ghem după modelul şiragului de perle şi gradientul de viteză corespunzător (linia întreruptă):
a — ghemul spălat total; *b* — ghemul spălat parţial.

Influenţa adaosurilor şi a temperaturii asupra viscozităţii. Consideraţiile generale făcute pînă acum asupra viscozităţii soluţiilor permit să se explice în oarecare măsură, cel puţin calitativ, şi acţiunea altor factori asupra curgerii, cum sînt, în special, acţiunea adaosurilor (ale substanţelor străine din soluţie) şi a temperaturii.

Acţiunea adaosurilor care, teoretic, măresc concentraţia şi volumul dispersoidului dintr-o soluţie şi, deci, conform relaţiei (III.14), şi viscozitatea, este foarte diferită după natura lor şi a sistemului la care sînt adăugate.

Astfel, electroliţii pot produce atît agregarea dispersoidului cît şi micşorarea particulelor prin desolvatare. În acest caz, firește, viscozitatea poate să şi scadă. În fig. III.8 este reprezentată (după H. R. K r u y t) acţiunea unor electroliţi cu tărie ionică variabilă asupra unui sol liofil de agar-agar.

Viscozitatea relativ foarte mare a solilor de agar este coborîtă, cum se vede în această figură, cu mai multe ordine de mărime, ceea ce permite să se presupună că s-a produs şi o schimbare calitativă în solul respectiv, cum este transformarea dintr-un sol liofil (soluţie macromoleculară) într-un sol liofob de particule desolvatate, conform schemei:

sol liofil → sol liofob

Prin adăugarea altor substanţe, cum este taninul, se poate produce, însă, pe lîngă efectul de mai sus, la concentraţii mici (v. tabela III.7, unde se arată ac-

TABELA III.7

Adaos de tanin %	Timpul de curgere a soluţiei de geranină s
0,000	6,05
0,063	4,12
0,125	3,26
0,500	2,42

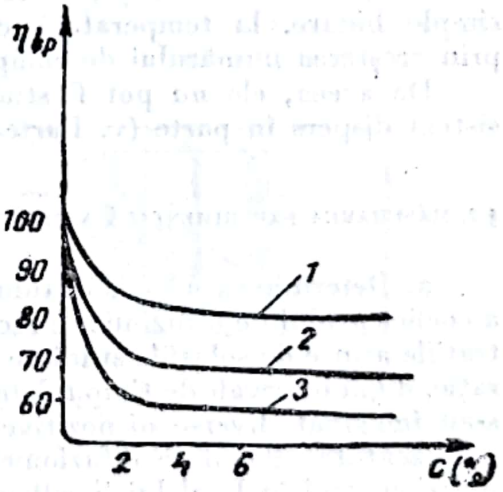


Fig. III.8 Variaţia viscozităţii solilor de agar-agar cu adaosuri de electroliţi diferiţi în domeniul micilor concentraţii de electrolit ($c < 5\%$);
1 — KCl; *2* — $BaCl_2$; *3* — $La(NO_3)_3$.

ţiunea taninului asupra unei soluţii 0,7% de geranină) şi efectul contrar asupra viscozităţii, dar la concentraţii mai mari de tanin. Creşterea viscozităţii se explică prin fenomenul invers desolvatării, adică prin fenomenul de creştere a dimensiunilor particulelor (adsorbţie, asociere).

Un alt caz asemănător este acela al viscozităţii unor coloizi de asociaţie, în prezenţa adaosurilor de neelectroliţi, cum este, de exemplu efectul Angelescu, produs la soluţiile de săpunuri (v. Partea a treia, Cap. IX), în prezenţa adaosurilor de fenoli.

Temperatura, în mod normal, măreşte fluiditatea lichidelor, conform relaţiei cinetice generale (G u z m a n, 1913; A n d r a d e, 1934):

$$\eta = Ae^{E/RT} \text{ sau } \lg \eta = B + \frac{A}{RT}, \qquad \text{(III.22)}$$

în care E este energia de activare a curgerii, iar A şi B sînt constante (E y r i n g).

Totuşi, cauzele descrise pînă acum la variaţiile viscozităţii cu ceilalţi factori pot da loc la anomalii şi la variaţia viscozităţii cu temperatura.

Temperatura influenţează în mod deosebit fenomenele de solvatare şi de mişcare a moleculelor din orice soluţie (orientare, structurare etc.). De aceea, acţiunea temperaturii asupra viscozităţii depinde, în primul rînd, de aceste efecte.

Astfel, în cazul particulelor rigide, viscozitatea are întotdeauna un coeficient de temperatură [A sau E din relaţia (III.22)] negativ şi viscozitatea *scade* în acest caz, cu creşterea temperaturii, indiferent de natura dizolvantului şi a particulelor dispersate.

În cazul particulelor lungi (filiforme), flexibile, viscozitatea creşte cu temperatura, dacă particulele respective sînt încreţite (gheme), dar scade, ca şi în cazul precedent, dacă particulele sînt întinse.

Anomaliile viscozităţii, destul de complicate chiar în cazul amestecurilor simple binare, la temperatură constantă se complică, firesc, şi mai mult, prin creşterea numărului de componente şi prin variaţia temperaturii.

De aceea, ele nu pot fi studiate amănunţit decît în legătură cu fiecare sistem dispers în parte (v. Partea a treia, Cap. VIII—X).

§ 2. MĂSURAREA EXPERIMENTALĂ A CARACTERISTICILOR CINETICE MOLECULARE

a. **Determinarea coeficientului de difuziune.** Determinarea experimentală a coeficientului de difuziune se face măsurînd, conform relaţiei (III. 4), concentraţiile atinse de soluţiile studiate la diferite distanţe x de la suprafaţa de separaţie, după intervale de timp t determinate. Pentru măsurarea acestor parametri s-au imaginat diverse dispozitive macro- şi microscopice. În fig. III. 9 sînt reprezentate schematic difuziometrul cu mercur, mai vechi, al lui Öholm şi difuziometrul în U al lui Svedberg, care permit introducerea separată a celor două lichide (soluţii) şi formarea unei suprafeţe de separaţie orizontală, faţă de care se efectuează apoi măsurarea distanţelor x, şi a concentraţiei la nivelurile corespunzătoare, prin extragerea lichidului respectiv cu ajutorul robinetelor, cu care sînt prevăzute aceste dispozitive.

Scanned with OKEN Scanner

O perfecționare mai nouă a acestor dispozitive este realizată în difuziometrul cu frită de sticlă Campbell-Lamm (fig. III.10).

În acest dispozitiv, suprafețele de separație se realizează la nivelul fritei respective, care se acoperă, pînă la începerea determinărilor, cu un strat de mercur, ca și în difuziometrul Öholm. Mercurul și probele de soluție se extrag cu ajutorul robinetului lateral 2.

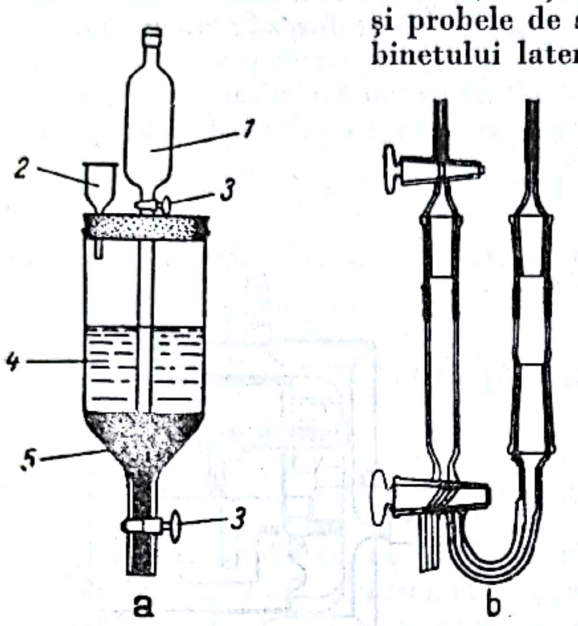


Fig. III.9 Difuziometre :

a — difuziometru Öholm; *1*—pipetă pentru soluția concentrată; *2* — pipetă pentru soluția diluată; *3*—robinet pentru extragerea probelor; *4*—soluție; *5* — mercur; *b* — difuziometru Svedberg. Soluțiile se introduc separat în cele două ramuri ale tubului respectiv. Contactul dintre soluții se face cu ajutorul robinetului cu trei căi.

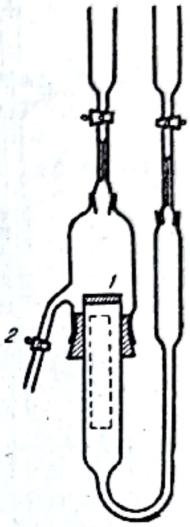


Fig. III.10 Difuziometrul cu frită Campbell-Lamm :

1 — frită; *2* — robinet pentru evacuarea mercurului și a probelor.

În metodele microscopice se utilizează celule de difuziune microscopică sau microcelule, cum sînt microcelula Westgren (fig. III.11, *a*) în care determinarea concentrației se face prin numărarea particulelor la ultramicroscop, și microdifuziometrul Fürth (fig. III.11, *b*).

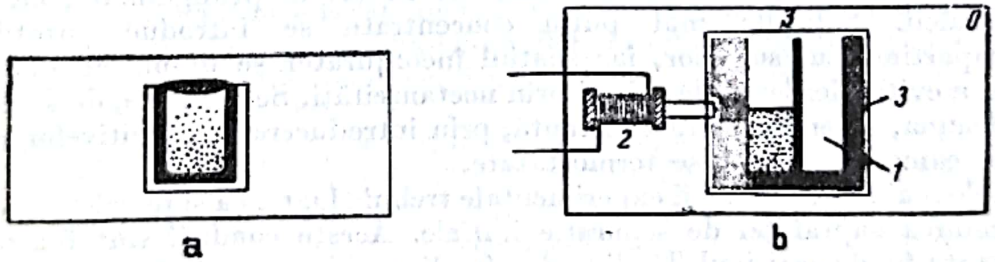


Fig. III.11 Microdifuziometre :

a — microcelula Westgren; *b* — microdifuziometrul Fürth; *1* — soluție etalon; *2* — dispozitiv electromagnetic de închidere (deschidere) a celulei pentru soluția studiată; *3*—pereți despărțitori din plexiglas.

Determinarea concentrației, în acest ultim aparat, se face prin comparație cu o a treia soluție etalon, dacă soluțiile studiate sînt colorate.

Pentru astfel de soluții se fotografiază cele trei compartimente și se compară fotometric sau prin absorbție, în lumină monocromatică.

Scanned with OKEN Scanner

În prezent, cele mai utilizate metode de măsură a coeficientului de difuziune sînt metodele refractometrice, asemănătoare cu metodele folosite în studiul sedimentării şi al electroforezei. Celulele de difuziune pentru determinarea refractometrică a coeficientului de difuziune sînt de două tipuri : a) *celula cu șiber* (asemănătoare aparatului Fürth) şi b) *celula de translație* sau de secționare (asemănătoare aparatului Tiselius pentru electroforeză ; v.cap.V).

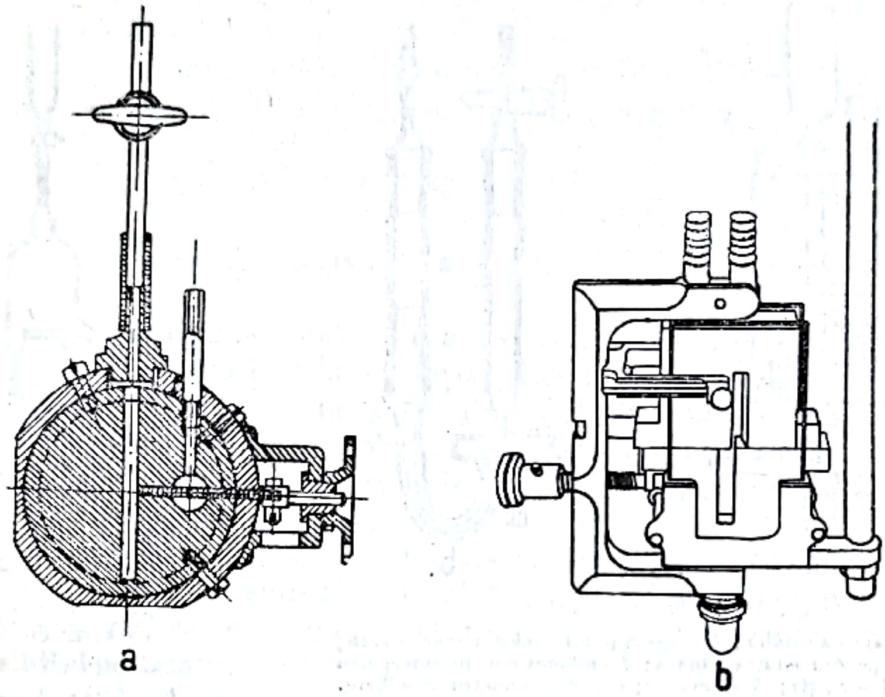


Fig. III.12 Celule de difuziune metalice :
a — tip Lamm cu șiber ; *b* — tip Neurath, de translație.

În fig. III.12 sînt reprezentate două astfel de celule după L a m m (fig. III.12, *a*) şi N e u r a t h (fig. III.12, *b*).

Pentru îmbunătățirea condițiilor de observație, celulele noi, cum sînt celulele de mai sus, se confecționează din tuburi dreptunghiulare, cu pereți planparaleli. Soluțiile mai puțin concentrate se introduc întotdeauna în compartimentul superior, iar spațiul înconjurător se umple cu dizolvant, pentru a evita pierderile de soluții prin neetanșeități. Se menține, de asemenea, întotdeauna, o temperatură constantă, prin introducerea dispozitivelor respective în camere sau în vase termostatate.

Cele mai mari precauții experimentale trebuie luate, ca şi în celelalte cazuri, la formarea suprafeței de separație inițiale. Aceste condiții sînt foarte bine respectate în dispozitivul Tiselius sau în dispozitive asemănătoare cu acesta. La un astfel de dispozitiv, devierile suprafeței sînt evitate prin aspirație cu o pipetă capilară, al cărei vîrf este așezat în imediata vecinătate a suprafeței de separație (K u h n şi P o l s o n, 1947).

Calculul coeficientului de difuziune, conform relațiilor (III.1) — (III.3), se poate efectua în mai multe moduri, după metoda experimentală utilizată. Prin metodele mai vechi (Öholm, Svedberg) s-a aplicat o formulă de integrare, analogă relației (III.4), dar cu o funcție de distribuție diferită, necesitînd

compartimentarea stratului de difuziune în mai multe fragmente (de obicei patru), pentru care sînt date în tabele valorile funcției respective, după calculele lui Stefan și Kawalki (L i p a t o v).

Calculul cu ajutorul relației (III.4) este mult mai simplu și nu necesită această compartimentare, valorile integralei erorilor (Gauss) fiind intabelate pe un domeniu foarte larg și mai dens (v. tabela III.3).

Fürth utilizează pentru calcule și o a doua funcție de probabilitate ψ', inversă funcției ψ, întabelată în tabela III.3.

În acest caz, din relația (III.4) se obține :

$$x = 2\sqrt{DT}\,\psi'\left(1 - 2\frac{c}{c_0}\right),$$

care, reprezentată grafic în funcție de $\sqrt{t}$, pentru valori constante ale raportului $\frac{c}{c_0}$, dă o linie dreaptă cu panta :

$$2\sqrt{D}\psi' \cdot [1 - (2c/c_0)],$$

de unde se calculează apoi D :

$$D = \frac{1}{\psi\,[\psi'\,(1 - 2c/c_0)]^2},$$

valorile lui ψ' fiind intabelate ca și cele ale lui ψ.

În metodele mai noi, refractometrice, prin care se determină experimental direct variația gradientului concentrației (dc/dx), fie după metoda „șliren", fie după aceea a „scalei", se aplică pentru calcule diferențiala relației (III.4), adică relația (III.5), care are la bază aceeași funcție de distribuție a erorilor cu variabila auxiliară :

$$y^2 = \frac{x^2}{4\,Dt}.$$

Prin aceste metode, calculul cu ajutorul relației (III.5) se poate efectua, la rîndul său, prin trei metode deosebite, cunoscute din literatura de specialitate sub numele de : *metoda suprafeței*; *metoda punctului de inflexiune* și *metoda celui de-al doilea moment statistic.*

Pe scurt prima dintre aceste metode constă din integrarea grafică [1]) (determinarea suprafeței limitate de axa lungimilor și curba de distribuție) a variației gradientului concentrației, conform ecuației :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,.\,dx = 2\sqrt{\pi Dt},$$

din care se obține :

$$D = \frac{A^2}{4\,\pi\,th^2{}_m}$$

[1]) După relația (III.5) se calculează în prealabil aria A a distribuției concentrațiilor (determinată experimental, refractometric) conform relațiilor :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n - n_0}{2\sqrt{\pi\,Dt}}\,e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx = h_m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx$$

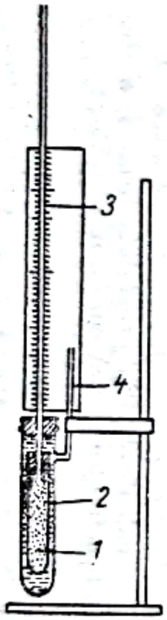


Fig. III.13 Osmometrul coloidal Zsigmondy: *1* — celulă osmotică; *2* — membrană semipermeabilă de colodiu; *3* — manometru capilar cu lichid; *4* — tub pentru introducerea dizolvantului.

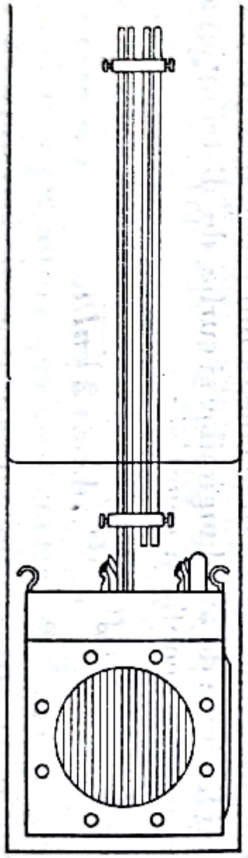


Fig. III.14 Osmometru de compensație, cu două manometre și cu membrană plană, întinsă pe suport de oțel inoxidabil.

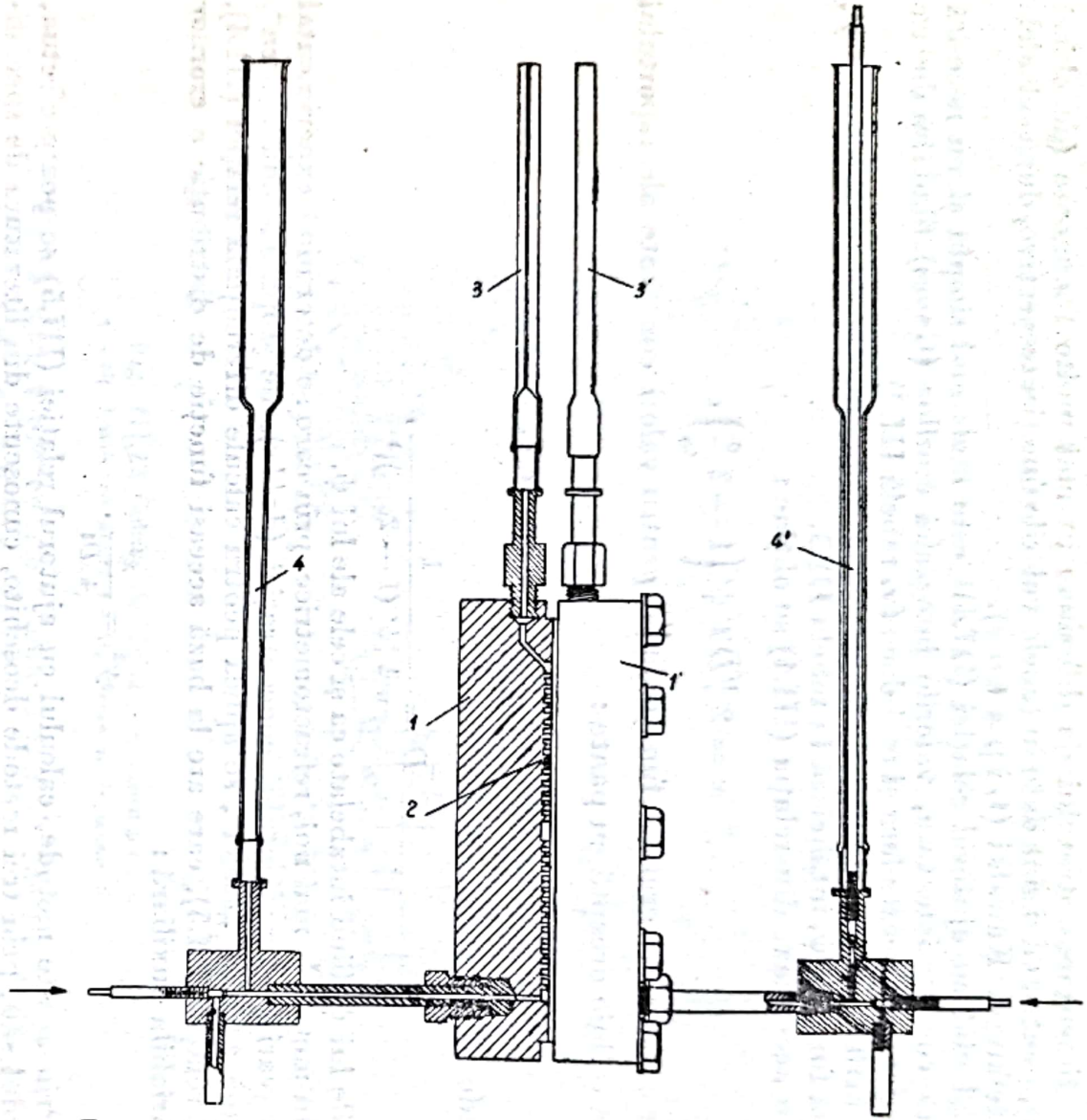


Fig. III.15 Secțiune transversală printr-un osmometru dinamic modern: *1, 1'* — compartimentele celulei; *2* — grătarul pe care se întinde membrana; *3, 3'* — capilarele manometrului; *4, 4'* — tuburi de umplere.

Scanned with OKEN Scanner

unde A este suprafaţa determinată ca mai sus şi h_m e cota vîrfului distribuţiei exprimată prin relaţia :

$$h_m = \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{n - n_0}{2\sqrt{\pi\, Dt}}$$

or, cum în această relaţie $n - n_0$ nu este cunoscut, se efectuează integrala grafic, ca mai sus, şi D se calculează din cota vîrfului h_m şi suprafaţa respectivă.

b. **Determinarea presiunii osmotice.** Determinarea experimentală a presiunii osmotice se face prin metode statice şi prin metode dinamice. În fig. III.13 se reprezintă, ca exemplu, osmometrul Zsigmondy pentru determinări după prima metodă.

În fig. III.14 şi fig. III.15 sînt reprezentate două osmometre de măsurare a vitezei de variaţie a presiunii osmotice după cea de-a doua metodă. Metoda dinamică scurtează mult timpul de determinare a presiunii de echilibru prin aceea că în locul presiunii propriu-zise se determină viteza de stabilire a echilibrului măsurînd la intervale de timp scurte şi egale presiunile corespunzătoare.

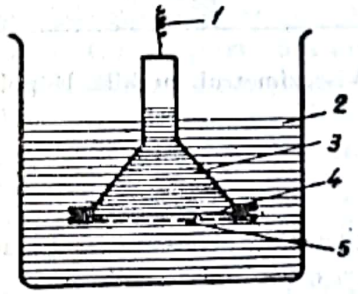


Fig. III.16 Balanţa osmotică (principiu de funcţionare) :
1 — spre balanţă; *2* — dizolvant; *3* — soluţie coloidă; *4* — membrană; *5* — suportul membranei (sită).

Fig. III.17 Viscozimetrul Ostwald modificat, pentru evitarea erorii de neverticalitate.

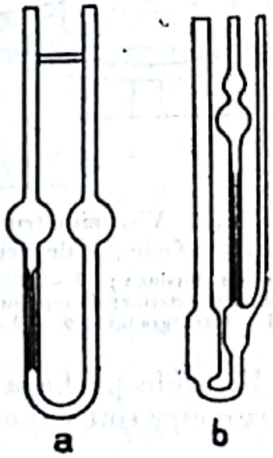


Fig. III.18 Viscozimetrele Ubbelohde pentru determinarea viscozităţii dinamice (*a*) şi cinematice (*b*).

În fig. III.16 se reprezintă o balanţă osmotică utilizată, în studiile noi, pentru măsurători gravimetrice ale presiunii osmotice.

c. **Determinarea viscozităţii.** Determinarea viscozităţii se face prin cele trei metode generale cunoscute : metoda capilarelor, a rotaţiei şi a căderii bilei. În fig. III.17 şi III.18 sînt reprezentate trei tipuri de viscozimetre cu capilară; în fig. III.19 este reprezentat un viscozimetru de rotaţie Couette, şi în fig. III.20, un viscozimetru cu bilă Höppler.

La viscozimetrul Couette, unul dintre cilindrii coaxiali, şi anume cel exterior, se roteşte în jurul cilindrului interior şi antrenează lichidul intermediar într-o

mișcare circulară cu o tensiune de curgere constantă. Această tensiune se măsoară, de obicei, prin unghiul de torsiune al firului de care este suspendat cilindrul interior.

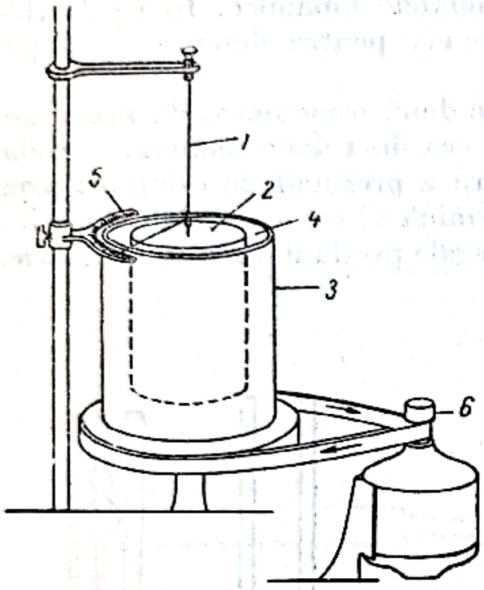


Fig. III.19 Viscozimetru de rotație Couette (schemă de principiu):
1 — fir de torsiune; *2* — cilindru interior; *3* — cilindru exterior; *4* — spațiu pentru lichid; *5* — scară gradată; *6* — electromotor.

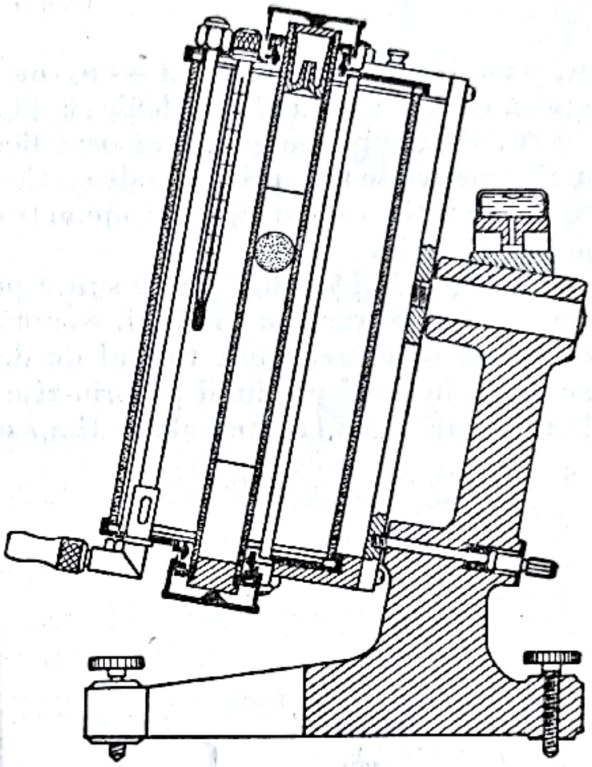


Fig. III.20 Viscozimetrul cu bilă Höppler.

Relațiile pe baza cărora se calculează viscozitatea determinată la aceste viscozimetre sînt cunoscute din manualele de lucrări de laborator.

§ 3. FLUCTUAȚIILE ȘI RELAXAREA

a. **Fluctuațiile.** La începutul capitolului precedent s-a arătat importanța, pentru studiul sistemelor coloide, a fenomenului fluctuației densității, concentrației și a celorlalte caracteristici fizico-chimice.

Fluctuațiile, constatate pentru prima dată experimental la sistemele coloide, rezultă și din necesitatea explicării unor contradicții aparente ale mecanicii clasice.

Ecuațiile mișcării din mecanică clasică, deși sînt invariante față de timp [$f(t) = f(-t)$], sînt neinvariante față de inversiunea vitezei (înlocuind pe v cu $-v$, mișcarea își schimbă și ea sensul).

Pe aceasta se bazează reversibilitatea proceselor de echilibru din mecanica și din termodinamica clasică, toate procesele de echilibru fiind procese reversibile.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, în mecanica statistică, starea de echilibru fiind starea cea mai probabilă, este aparent ireversibilă, deși ecuațiile mecanicii statistice sînt deduse și ele din ecuațiile mecanicii clasice, care sînt, cum s-a amintit, reversibile. Explicația acestui paradox stă în modul cum se pune problema mișcării în mecanica statistică și în existența fluctuațiilor.

În mecanica statistică, deși probabilitatea stărilor de echilibru este probabilitatea maximă, există totdeauna și o foarte mică probabilitate a stării de neechilibru. În stările de echilibru, sistemele de particule rămîn, însă cea mai mare parte a timpului, astfel încît, pentru cele mai multe sisteme, stările de neechilibru nu există în mod practic.

Cînd numărul particulelor, sau dimensiunile unui sistem, scad sub o anumită limită, stările de neechilibru nu mai pot fi, însă, neglijate; sistemul care a ajuns în această stare în mod spontan, tot spontan va reveni imediat apoi și în starea de echilibru.

Aceste treceri spontane ale unui sistem statistic de particule, de la starea de echilibru la starea de dezechilibru, se numesc *fluctuații*.

În cele ce urmează se va descrie modul în care se deduce existența acestui fenomen în fizica statistică și caracteristicile sale mai importante. Amănunte asupra calculelor și principiilor mecanicii statistice sînt date în manualele și în lucrările de specialitate.

Pentru a descrie comportarea unei particule aparținînd unui sistem format dintr-un număr foarte mare de particule N, particula se definește, ca și în mecanica clasică, prin coordonatele sale de loc, generalizate $(q_1, q_2,\ldots,q_n)$, și prin impulsuri $(p_1, p_2,\ldots,p_n)$.

Coordonatele și impulsurile generalizate alcătuiesc împreună dimensiunile particulei. Cînd o particulă are f grade de libertate, ea posedă, în total, $2f$ dimensiuni (f coordonate spațiale $+$ f impulsuri).

Pe baza acestor $2f$ dimensiuni se alege apoi, în același scop, un spațiu de referință ipotetic, avînd în total $2f$ dimensiuni, numit *spațiul fazelor*.

Orice punct din acest spațiu al fazelor cu $2f$ dimensiuni determină coordonatele generalizate ale particulei considerate (care trebuie descrisă). Un punct dintr-un spațiu al fazelor cu $2Nf$ dimensiuni determină, la rîndul său, coordonatele generalizate a N particule cu $2f$ dimensiuni fiecare și cu f grade de libertate.

Proprietățile celor N particule considerate se stabilesc cunoscînd coordonatele și impulsurile generalizate de mai sus, sau cu alte cuvinte, numai din simple considerații de *structură*.

Un sistem format dintr-un număr de particule N poate prezenta o infinitate de aranjamente (structuri) ale particulelor respective. Mecanica statistică determină, însă, valorile medii ale acestor aranjamente și aranjamentul cel mai probabil.

Aranjamentele sau stările cele mai probabile se calculează, la rîndul lor, pe baza ecuațiilor fundamentale ale lui Hamilton, care fac legătura dintre coordonatele și impulsurile conjugate și energia totală a sistemului respectiv, sau funcția lui Hamilton (hamiltonianul sistemului), cum și pe baza teoremei lui Liouville, care stabilește legătura dintre proprietățile (sau mișcarea) unei particule și spațiul (volumul total) al fazelor.

Scanned with OKEN Scanner

Apoi pe această bază, cu ajutorul teoremelor sumei și produsului probabilităților, ținînd seamă totodată de principiul echiprobabilității zonelor din spațiul fazelor (probabilitatea ca un punct mobil din spațiul fazelor să se afle într-o zonă oarecare a acestuia este aceeași, în orice moment, pentru orice domeniu al spațiului fazelor) se calculează probabilitatea $\mathfrak{Q}$ ca un punct să se găsească în acel domeniu al spațiului fazelor (definit prin coordonatele $dq_1,...,dq_{Nf}$ și impulsurile $dp_1,...,dp_{Nf}$) în care energia totală este cuprinsă între U și $U + dU$. Mărimea $\mathfrak{Q}$ poate fi exprimată astfel:

$$\mathfrak{Q} = \int_U^{U+dU} \underbrace{\ldots}_{2Nf} \int dp_1,...,dp_{Nf}, dq_1,...,dq_{Nf}$$

deoarece probabilitatea domeniilor microscopice în care se află un punct trebuie să fie proporțională, conform premiselor amintite, cu volumul total al acestor elemente (volumul fazelor).

Din relația de mai sus se deduce apoi și probabilitatea $\mathfrak{Q}$ ca n particule din spațiul fazelor să fie distribuite între r stări (volume) diferite:

$$\mathfrak{Q}_{n0,\, n1,\ldots,\, nr} = \frac{n!}{b^n} \prod_{s=0}^{r} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!}$$

(cu notațiile curente din termodinamica statistică, v. Anexa II) care se poate transforma într-o altă formă logaritmică, mai simplă, pe baza teoremei lui Stirling [v. relațiile (II.35) din Anexă].

Din această expresie se calculează apoi probabilitatea unei stări a cărei probabilitate diferă cu $d\mathfrak{Q}$ de starea cea mai probabilă $\mathfrak{Q}_{max}$. Fie:

$$\ln \frac{\mathfrak{Q}_{max} + d\mathfrak{Q}}{\mathfrak{Q}_{max}} = -\frac{1}{2} \sum_0^r \frac{(\partial n_s)^2}{n_s}$$

sau

$$\ln \mathfrak{Q}_{rel} = -\frac{1}{2} \sum_0^r \frac{\partial n_s^2}{n_s}$$

unde raportul $\partial n_s/n_s$ este prin definiție *fluctuația relativă* Δ a celor n_s particule supuse fluctuației.

În mod cu totul general, fluctuația relativă a unei mărimi oarecare L va fi:

$$\Delta_L = \frac{\partial L}{\bar{L}}, \tag{III.23}$$

și *fluctuația absolută*, se exprimă prin diferența:

$$\partial L = L - \bar{L}, \tag{III.24}$$

unde $\bar{L}$ este valoarea medie a mărimii L luate, de fapt, numai într-un anumit mod (abaterea medie pătratică a mărimii respective [1]).

[1]) Întrucît media statistică $(L - \bar{L})$ a unui număr foarte mare de valori L este zero, prin definiție, se ia, rădăcina pătrată a abaterii medii pătratice, sau matematic:

$$\partial L = \sqrt{\overline{(L - \bar{L})^2}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ultima expresie a raportului probabilităților :

$$\mathfrak{P}_{rel} = \frac{\mathfrak{P}\partial n_s}{\mathfrak{P}_{max}} = e^{-\frac{1}{2}\sum_0^r (n_s \Delta_s^2)}$$

se deduce probabilitatea $\mathfrak{P}\partial n_s$ a unei singure fluctuații a celor n_s particule :

$$\mathfrak{P}\partial n_s = n_s \cdot \mathfrak{P}_\Delta = \mathfrak{P}_{max}\, e^{-\frac{1}{2} n_s \Delta_s^2}$$

sau, pentru o variație $\mathrm{d}(\partial n_s) = n_s\, \mathrm{d}\Delta$ a fluctuației :

$$\mathfrak{P}_\Delta\, \mathrm{d}\Delta = n_s\, \mathfrak{P}_{max} \cdot e^{-\frac{1}{2} n_s \Delta_s^2} \cdot \mathrm{d}\Delta.$$

Însă, integrala acestei expresii de la $-\infty$ la $+\infty$ trebuie să fie egală cu fluctuația întregului sistem, sau cu unitatea. Deci :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{P}_\Delta \cdot \mathrm{d}\Delta = n_s\, \mathfrak{P}_{max} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} n_s \Delta_s^2} \cdot \mathrm{d}\Delta = 1,$$

unde integrala din membrul al doilea este tocmai integrala erorilor a lui Gauss, a cărei soluție cunoscută este, în acest caz, $\sqrt{2\pi/n_s}$.

Media fluctuației $(\overline{\Delta})$ se calculează atunci mai departe, statistic, din soluția de mai sus, conform relației :

$$(\overline{\Delta}) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \mathfrak{P}_\Delta\, \mathrm{d}\Delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{P}_\Delta\, \mathrm{d}\Delta} = \frac{\frac{1}{n_s}}{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{n_s}}} = \sqrt{\frac{2}{\pi n_s}}$$

și media pătratică a aceleiași mărimi :

$$\overline{\Delta^2} \sim \frac{1}{n_s} \qquad \text{(III.25)}$$

sau, în general, fluctuațiile relative ale unei mărimi caracteristice particulelor unui sistem sînt invers proporționale cu rădăcina pătrată a numărului total de particule independente ale acelui sistem.

Probabilitatea fluctuațiilor $\mathfrak{P}$ în sistemele formate din grupuri de cîte n particule mai mici, dar suficient de mari în raport cu o singură particulă — numite *subsisteme* ale sistemului respectiv — se poate calcula după o relație generală, mai simplă, stabilită de Poisson, și anume :

$$\mathfrak{P} = \frac{\nu^n}{n!}\, e^{-\nu}, \qquad \text{(III.26)}$$

unde ν reprezintă numărul mediu de particule care se află, într-un timp de observație destul de îndelungat, într-un domeniu de volum v al spațiului fazelor

V, şi care este egal, la rîndul său, cu produsul dintre probabilitatea aflării unei singure particule în acel volum $\left(p = \frac{v}{V} \right)$ şi numărul total de particule N, sau :

$$\nu = N \frac{v}{V} = Np.$$

Relaţia (III.26) se deduce uşor cunoscînd că numărul total al posibilităţilor de orînduire a n particule în cîte m particule de fiecare subsistem este egal cu numărul combinărilor respective, sau

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!\,(n-m)!}$$

şi probabilitatea aflării celor n particule în subsistemele de m particule este, conform teoremelor calculului probabilităţilor :

$$\mathfrak{P} = \frac{n!}{m!\,(n-m)!} a^m \cdot b^{n-m},$$

unde a este probabilitatea ca o singură particulă să se afle în subsistemul de n particule iar b este probabilitatea ca aceeaşi particulă să nu se afle în acel subsistem (probabilitatea negativă). Pentru cazul considerat, ultima relaţie devine :

$$\mathfrak{P} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} p^n \cdot (1-p)^{(N-n)}.$$

Plecînd de la această relaţie, avem :

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n \quad \text{şi} \quad (1-p)^n \approx 1$$

şi deci

$$\mathfrak{P} = \frac{(Np)^n}{n!} \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^N;$$

însă în această relaţie :

$$\lim_{N \to \infty} \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^N = e^{-\nu}$$

ceea ce duce tocmai la relaţia (III.26) care trebuie demonstrată, numită şi *legea de distribuţie a numerelor mici.*

O altă relaţie importantă, simplă, a probabilităţilor fluctuaţiilor sistemelor formate din mai multe subsisteme, ca mai sus, a fost stabilită, de asemenea, şi de E i n s t e i n.

Relaţia lui Einstein, a probabilităţii fluctuaţiilor,

$$\mathfrak{P} = \text{const}\ e^{-E_{min}/kt}, \qquad \text{(III.27)}$$

unde E_{min} reprezintă energia minimă necesară pentru ca fluctuaţiile să se producă în mod reversibil (spontan), se deduce pe bazele statistice clasice

(M a x w e l l) sau pe baza ecuației lui Boltzmann [(II.41) din anexă], într-un mod tot atît de simplu ca și ecuația (III.26).

Cu ajutorul relațiilor (III.25) — (III.27) se pot calcula fluctuațiile tuturor mărimilor termodinamice : ale presiunii, concentrației, temperaturii $\left(\Delta_\theta = \sqrt{\frac{\theta}{c_v}}\right)$, ale volumului $\left(\Delta_v = \sqrt{\frac{1}{2\alpha}}\right)$, ale entropiei, ale potențialului etc.

Întrucît toate sistemele naturale au tendința de a trece în starea de echilibru, cu cel mai mic conținut de energie, toate trecerile respective și, deci, toate fenomenele naturale (de transformare a energiei) sînt de fapt, niște fluctuații.

Stările de neechilibru sau de echilibru intermediar (metastabil) sînt, însă, conform celor arătate în acest loc, totodată și stările cel mai puțin probabile, astfel încît manifestarea exterioară a fluctuațiilor nu are loc la sistemele obișnuite, probabilitatea trecerilor într-o stare de neechilibru fiind neglijabilă sau, practic, egală cu zero.

Să se calculeze, de exemplu, după relația (III.25), fluctuația relativă a numărului de particule dintr-un lichid sau dintr-un gaz în condiții obișnuite ($N = 10^{18}...10^{22}$ particule /cm^3). Considerînd volumul cel mai mic, perceptibil optic), al corpului respectiv ($1\ \mu^3 = 10^{-12}$ cm^3), în acest volum se vor afla încă :

$$n_s = 10^6...10^{10} \text{ particule}$$

(sau, conform relației (III.25) :

$$\Delta_{n_s} = \frac{1}{\sqrt{n_s}} = 0{,}001...0{,}1\,\%,$$

deci o mărime practic indecelabilă.

Pentru sistemele coloide, fluctuațiile prezintă însă o importanță generală și fundamentală.

Calculînd după aceeași relație simplă fluctuația relativă a numărului de particule dintr-o soluție coloidă, care conține 10^{14} — 10^{18} particule la mililitru, formate din cîte 10^3 — 10^6 molecule simple (micromolecule) fiecare, se află din nou, pentru un volum de $1\ \mu^3$:

$$\Delta_{(n_s)} = \frac{1}{\sqrt{n_s}} = 0{,}1...10\,\% ;$$

deci o valoare apreciabilă, care nu numai că se observă direct, experimental, dar devine și cauza unor efecte și a unor fenomene cu totul noi, specifice sistemelor coloide, cum sînt : mișcarea browniană, difuziunea laterală a luminii (R a y - l e i g h - T y n d a l l), opalescența critică, mișcarea browniană de rotație (difuziunea rotațională) etc., care fac obiectul paragrafului următor.

Deosebit de clar apare efectul fluctuațiilor în sistemele gazoase (B o d a - ș e v s k i, 1881; E h r e n h a f t, 1919), în care numărul de particule fiind și mai mic decît numărul considerat mai sus, fluctuația relativă atinge valori considerabile (10 — 30 %).

Studiul experimental al fluctuațiilor s-a făcut, pentru prima dată, cu prilejul studiului mișcării browniene. Cele dintîi rezultate cunoscute, în acest

sens, au fost obținute de The. Svedberg (1911) și A. Westgren (1913), cu ajutorul aceluiași instrument optic, ultramicroscopul, care a permis și primul studiu cantitativ al mișcării browniene.

Pentru calculul fluctuațiilor, din astfel de măsurări se determină, în primul rînd, numărul total al particulelor observate la un anumit șir de determinări succesive (1,2,...r). Acest număr $[\Sigma Z(n_s)]$ are valoarea :

$$Z(n_1) + Z(n_2) + \ldots + Z(n_r) = \Sigma Z(n_s);$$

apoi se calculează fluctuația relativă medie a numărului de particule, observată experimental, după relația : [1])

$$|\overline{\Delta}|_{exp} = \frac{\sum \left(\frac{n_s - \nu}{\nu}\right) Z(n_s)}{\sum Z(n_s)} = \sum \left(\frac{n_s - \nu}{\nu}\right) \cdot \mathfrak{Q}(n_s),$$

în care ν, numărul mediu al particulelor observate la toată seria determinărilor, are valoarea :

$$\nu = Np = \frac{\sum n_s \cdot Z(n_s)}{\sum Z(n_s)} = \sum n_s \cdot \mathfrak{Q}(n_s),$$

iar $\mathfrak{Q}(n_s)$ este probabilitatea aflării în volumul cercetat v a numărului de particule $Z(n_s)$.

Mărimea $\mathfrak{Q}(n_s)$ este dată de expresia :

$$\mathfrak{Q}_{(n_s)} = \frac{Z(n_s)}{\sum_0^r Z(n_s)}.$$

Valoarea fluctuației relative observate $|\overline{\Delta}|_{exp}$, calculată ca mai sus, se compară apoi cu valoarea teoretică a aceleiași mărimi, dată de relația stabilită anterior din soluția integralei erorilor (Gauss) :

$$|\overline{\Delta}|_{calc} = \sqrt{\frac{2}{\pi n_s}}$$

și, în același timp, $\mathfrak{Q}_{(n_s)}$ se compară cu valoarea teoretică (III.26).

În tabela III.8 se prezintă, după Svedberg, rezultatele unui șir de $\Sigma Z(n_s) = 518$ determinări.

Numărul mediu de particule observate la toată această serie are valoarea calculată ca mai sus :

$$\nu = \frac{801}{518} = 1{,}545,$$

---

[1]) Relația statistică a numărului mediu de particule sau a mediei numerice :

$$\overline{N}_n = \frac{\sum_i n_i N_i}{\sum_i n_i}.$$

TABELA III.8

Fluctuațiile numărului de particule ale unui sol de aur, cu volumul $v = 1064\ \mu^3$ stabilit într-o serie de măsurări efectuate de The Svedberg (1910)

n_s observat	$Z(n_s)$ nr. observațiilor	$\mathfrak{L}(n_s)$ observat	$\mathfrak{L}(n_s)$ calculat după Poisson	
0	112	0,216	0,212	
1	168	324	0,328	
2	130	251	253	$\Sigma Zn_s = 518; \Delta_{exp} = 0,660$
3	69	133	130	
4	32	0,062	0,050	$\nu = 1,545; \Delta_{calc} = 0,656$
5	5	0,010	0,016	
6	1	0,002	0,004	
7	1	0,002	0,001	

iar fluctuația relativă medie Δ, observată experimental, calculată de asemenea ca mai sus, a fost $\Delta_{exp} = 0,660$, față de fluctuația calculată $\Delta_{calc} = 0,656$, dînd, cum se vede, o confirmare excelentă a teoriei expuse.

b. Relaxarea. După cum s-a arătat la începutul paragrafului precedent, fenomenul fluctuației este strîns legat de echilibrul termodinamic și statistic al tuturor sistemelor fizico-chimice, care se află în marea majoritate a timpului în starea lor de echilibru, adică în starea cea mai probabilă a oricărui sistem. Cînd, însă, din cauza dimensiunilor sistemului, fluctuația devine sensibilă — așa cum s-a arătat și mai înainte —, timpul în care sistemele corespunzătoare, cum sînt sistemele coloide, se află în stare de neechilibru, devine și el apreciabil și trebuie luat în considerație. Se deosebesc, în acest caz două valori principale, ale timpului, caracteristice fluctuațiilor și sistemelor respective :

— timpul de revenire (reîntoarcere) la starea de echilibru sau la starea cea mai probabilă ;

— timpul de ședere în stare instabilă, numit uneori și „întîrziere“ sau „viață medie“ în starea respectivă.

Aceste caracteristici cinetice, temporale, ale fluctuației, tot atît de importante și cu urmări însemnate ca și fluctuația propriu-zisă, au fost observate și evaluate teoretic, pentru prima dată, de Einstein și Smoluchowski.

După acești autori, studiul „întîrzierii“ în diferite stări intermediare ale unor corpuri, a fost reluat succesiv de Eyring, Wigner, Polanyi, Langmuir, Frenkel ș.a., care au arătat legătura dintre această caracteristică specifică a fluctuației, îndeosebi cu fenomenul mecanic de relaxare din teoria clasică a lui Maxwell asupra viscozității și fluidității amintit și în acest capitol (§ 1, c).

Timpul în care un sistem coloid se află într-una din stările instabile sau metastabile, determinate de fluctuația parametrilor termodinamici, este foarte asemănător timpului de propagare a deformațiunilor elastice mecanice din sistemele considerate în teoria relaxării a lui Maxwell.

Așa cum s-a arătat și la § 1, c, pînă la Maxwell s-au considerat, în mecanica clasică, doar două clase de corpuri în stare condensată : 1) corpuri lichide care urmează relația (I.4) din Anexă (Newton), numite și *lichide reale*, și 2) *corpuri solide elastice*, care urmează legea lui Hooke, în conformitate cu care o forță elasti-

că este totdeauna direct proporțională cu deformarea corpului elastic respectiv (X), ceea ce se poate exprima prin relația

$$F = - \text{const. } X, \tag{III.28}$$

unde constanta de proporționalitate este modulul de elasticitate (Young). Prin generalizare, toate lichidele care satisfac relația (I.4) din Anexă și toate solidele care satisfac relația (III.28) sînt corpuri sau sisteme elastice ideale [lichidele newtoniene fiind asimilate solidelor elastice, pe baza variației asemănătoare a gradientului de viteză sau a deformării dinamice de curgere din relația (III.28)].

Ținînd seamă de faptele experimentale, care arată că între cele două categorii de corpuri de mai sus este, în realitate, o trecere continuă, foarte multe corpuri reale neurmînd aici relația (I.4) din Anexă și nici relația (III.28), M a x - w e l l a propus o teorie mai generală a elasticității care să cuprindă și aceste corpuri intermediare, numită teoria mecanică a relaxării. Conform acestei teorii, *relaxarea* este procesul de slăbire în timp a tensiunilor elastice dintr-un corp, datorită unei forțe exterioare, care se produce în urma regrupării moleculelor corpului considerat. Conform aceleiași teorii, *timpul de relaxare* este timpul de trecere de la starea de dezechilibru care se produce în timpul relaxării, la starea finală de echilibru.

Pe baza acestei interpretări, Maxwell definește apoi matematic și o mărime caracteristică relaxării, numită *perioadă de relaxare*. Perioada de relaxare este, cum se va arăta, timpul în care reacțiunea elastică a corpului devine de e ori mai mică, în urma unei acțiuni spontane (regrupare) a moleculelor acelui corp.

Corpurile *solide ideale* sînt corpurile al căror timp de relaxare este infinit (sau mai lung decît o mărime foarte mare dată) și *lichidele reale* (newtoniene), sînt corpurile al căror timp de relaxare este egal cu zero (sau mai scurt decît o mărime foarte mică dată). Între lichidele newtoniene și solidul elastic ideal se situează apoi toate corpurile reale cu o perioadă de relaxare finită.

În acest domeniu al corpurilor intermediare cu o perioadă de relaxare finită mijlocie se situează și majoritatea sistemelor coloide în care, cum s-a văzut, fluctuația, și deci și timpul corespunzător de întîrziere sau de revenire, au o valoare determinată, apreciabilă experimental.

Considerînd deformarea dinamică a curgerii sau gradientul de viteză care satisface relația (I.4) din Anexă, rezultă :

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta} p,$$

de unde se obține, în general, pentru un corp oarecare, conform teoriei lui Maxwell :

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta} p + \frac{1}{G} \frac{dp}{dt},$$

unde G este modulul de elasticitate tangențial sau modulul de forfecare $\left(G = \frac{F}{\hat{\varphi}}\right.$, unde φ este unghiul de alunecare$\left.\right)$.

La atingerea echilibrului :

$$\frac{1}{G}\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\eta}p$$

sau prin integrare se obține :

$$p = p_0 e^{-\frac{Gt}{\eta}} \text{ [1)]} = p_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{(III.29)}$$

relație care reprezintă *legea generală a elasticității a lui Maxwell.*

Conform acestei legi, perioada de relaxare, definită mai sus, va fi :

$$\tau = \frac{\eta}{G} \qquad \text{(III.30)}$$

și pentru $\tau = 0$, p din relația (III.29) devine $p = 0$ sau fluidul ideal și cînd $\tau = \infty$, p devine $p = p_0$ sau solidul ideal, în care reacțiunea elastică (egală și de semn contrar forței de deformare) este în orice moment egală cu valoarea sa inițială.

Extinzînd această teorie la toate corpurile solide și lichide, J. Frenkel stabilește, de asemenea, în mod independent de teoria lui Maxwell, următoarea relație generală a timpului de întîrziere sau a vieții medii a unui atom într-un punct dat de pe suprafața sau din interiorul unui corp :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{E/kt} \qquad \text{(III.31)}$$

care, după cum demonstrează același autor, se identifică, de fapt, cu parametrul τ din relația (III.29) atunci cînd se egalează modulul de elasticitate tangențial G al lichidelor cu presiunea $p = nkT$, pe care ar exercita-o moleculele lichidelor respective în condiții ideale (asupra acestor relații și asupra interpretării lor se va reveni în Cap. VII și IX).

Cu ajutorul timpului de relaxare, corpurile se pot deosebi între ele, chiar din punct de vedere mecanic, mult mai bine decît cu ajutorul modulului G.

În adevăr, după cum arată și relațiile (III.29) — (III.31), în timp ce modulul de forfecare, variază liniar cu deformarea sau cu acțiunea (forța) deformatoare, perioada de relaxare variază exponențial. De exemplu, pentru o variație a modulului de forfecare de la 10 la 10^2 unități, τ poate să varieze de la 10^{-10} s pînă la minute și ore, adică într-un interval de 10^{14} unități.

Dar chiar la unul și același corp se pot deosebi stări cu totul diferite, după durata acțiunii deformatoare. Dacă durata acțiunii deformatoare este mai mică decît perioada de relaxare a corpului respectiv, corpul se va comporta ca un *solid* și, dacă este mai mare, corpul se va comporta ca un *lichid*, chiar dacă în aparență este în stare *solidă* (corpul plastic și pseudoplastic; v. Cap. VIII—X).

O soluție diluată de gelatină (de ex. 0,5%), care are un modul $G = 4 \cdot 10^{-10}$ dyn/cm², este totuși, din punctul de vedere al teoriei relaxării, un corp mai

---

[1)] Sau mai general :

$$dv/dx = \alpha\left(1 - e^{-t/\tau}\right) p_0 .$$

mult solid, avînd ca efect al orientării moleculelor (structurării) o perioadă de relaxare de aproape 10^5 ori mai mare decît perioada de relaxare a uleiului de ricin (L i p a t o v), cum rezultă și din tabela III.9.

TABELA III. 9

Perioada de relaxare τ a unor sisteme moleculare simple și coloidale, s

Aer	Apă	Ulei de ricin	Gelatină 0,5%	Colofoniu	Solid elastic
$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{2}$	$4 \cdot 10^{6}$	∞

Totalitatea valorilor pe care le ia perioada de relaxare τ la o variație continuă a modulului de elasticitate în corpurile care suferă modificări structurale alcătuiește ceea ce se numește *spectrul de relaxare* al corpurilor respective. Spectrele de relaxare ale sistemelor coloide „structurabile" permit determinarea structurii acestor sisteme și a tuturor fenomenelor provocate de fluctuații: maturizarea (îmbătrînirea), denaturarea, tixotropia etc.

Pentru timpul de revenire mediu τ_r și timpul de întîrziere al fluctuațiilor din sistemele coloide τ_n, S m o l u c h o w s k i a dedus prima dată, respectiv, relațiile:

$$\tau_r = \frac{t}{1 - \mathfrak{L}_{(0)}} \cdot \frac{1 - \mathfrak{L}(\partial n_s)}{\mathfrak{L}(\partial n_s)} \tag{III.32}$$

și

$$\tau_n = \frac{t}{1 - \mathfrak{L}_{(0)}} \tag{III.33}$$

în care t este timpul de observație și $\mathfrak{L}_{(0)}$ — probabilitatea înghețării sistemului (probabilitatea ca numărul de particule ale volumului considerat să nu fie nici mai mic nici mai mare decît valoarea statistică medie).

Pentru un număr de particule n suficient de mare în raport cu numărul ν al grupurilor (îngrămădirilor) moleculare, relația (III.32) se mai poate scrie, în baza relației Poisson (III.26), și sub forma mai simplă (F r e u n d l i c h):

$$\tau_r = t \cdot \frac{e^{\nu}\, n!}{\nu^n}. \tag{III.34}$$

De asemenea, și pentru un timp de observație infinit mic, corespunzător unei variații continue cu timpul, a fluctuației, același autor stabilește, pe bazele statisticii clasice (Maxwell), relația generală:

$$\tau_r' = \frac{V\pi}{\omega c} e^{\frac{\nu\Delta^2}{2}} \sqrt{\frac{3}{\nu}},$$

în care c este viteza medie pătratică [relația (I.1) din Anexă];

ω — „suprafața volumului" V în care au loc fluctuațiile respective, iar

$$\Delta = \frac{n - \nu}{\nu}.$$

În tabela III.10 sînt prezentate valorile parametrilor τ_r şi τ_n şi τ_r' determinate de Smoluchowski (1916) într-un caz identic aceluia studiat anterior de Svedberg (tabela III.9).

TABELA III.10

Timpul mediu statistic de revenire a fluctuaţiilor şi timpul de întîrziere (viaţa medie) a particulelor unui sol de aur după determinările lui Smoluchowski

n_s	τ_r observat s	τ_r calculat s	τ_n observat s	τ_n calculat s	Mărimea cîmpului de observaţie cm	τ_r' s
0	9,35	8,52	2,57	· 2,26	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
1	4,81	4,86	2,31	2,38	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
2	6,32	6,23	2,11	2,12	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	1
3	12,1	12,4	1,92	1,89	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	2530 = 42min
4	28,6	32,1	1,89	1,72	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{22}$

§ 4. MIŞCAREA BROWNIANĂ DE TRANSLAŢIE ŞI ROTAŢIE

a. Mişcarea browniană de translaţie. Mişcarea browniană este unul dintre cele mai caracteristice fenomene coloidale. Împreună cu efectul optic Tyndall, electroforeza şi dializa, ea a constituit fenomenul principal, pe baza căruia s-au studiat şi s-au deosebit, pentru prima dată, soluţiile coloide, de celelalte soluţii.

Deşi a fost întrevăzută cu mult mai înainte de către naturalistul francez Buffon şi în antichitate de unii filozofi materialişti (Lucreţiu), mişcarea browniană a fost descoperită experimental abia în anul 1827, de botanistul Brown, care a observat-o, pentru prima dată, la unele suspensii vegetale (praf de polen) şi apoi la toate suspensiile care se pot observa la microscopul simplu cu lentile acromatice (inventate tocmai atunci).

Constînd dintr-o mişcare dezordonată, neîncetată, în toate sensurile, a particulelor mai mici decît cîţiva microni din orice suspensie, mişcarea browniană a confirmat pentru prima dată, experimental, toate prevederile teoriei cinetice-moleculare, clasice.

De asemenea, mişcarea browniană a scos pentru prima dată în evidenţă şi fenomenul statistic al fluctuaţiei, a cărui importanţă fundamentală a fost arătată la paragraful precedent.

Ca şi agitaţia termică a moleculelor unui gaz sau ale unei soluţii, de care acest fenomen este strîns legat, cum se arată mai jos, mişcarea browniană este o mişcare spontană, neinfluenţată de factorii exteriori, posedînd toate caracteristicile mişcării moleculelor (v. Cap. I).

Toate încercările, efectuate în secolul trecut, de a găsi o cauză externă a acestui fenomen, nu au dat rezultatele căutate.

Dimpotrivă, ele au dus la descoperirea şi a altor fenomene asemănătoare, cum sînt fluctuaţia, difuziunea rotaţională etc.

Aspectul la microscop al mişcării browniene este diferit, după mărimea şi forma particulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Particulele cele mai mari la care se mai poate observa o mişcare browniană ($d \approx 4\ \mu$), nu prezintă decît mişcări de oscilaţie în jurul centrului lor de greutate (fig. III. 21), care sînt cu atît mai pronunţate cu cît particulele sînt mai mici şi mai asimetrice (v. punctul următor b).

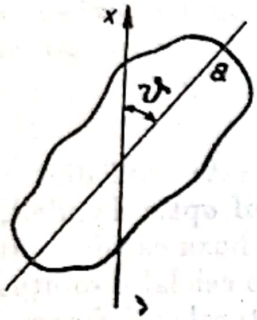


Fig. III.21 Mişcarea oscilatorie a unei particule coloide.

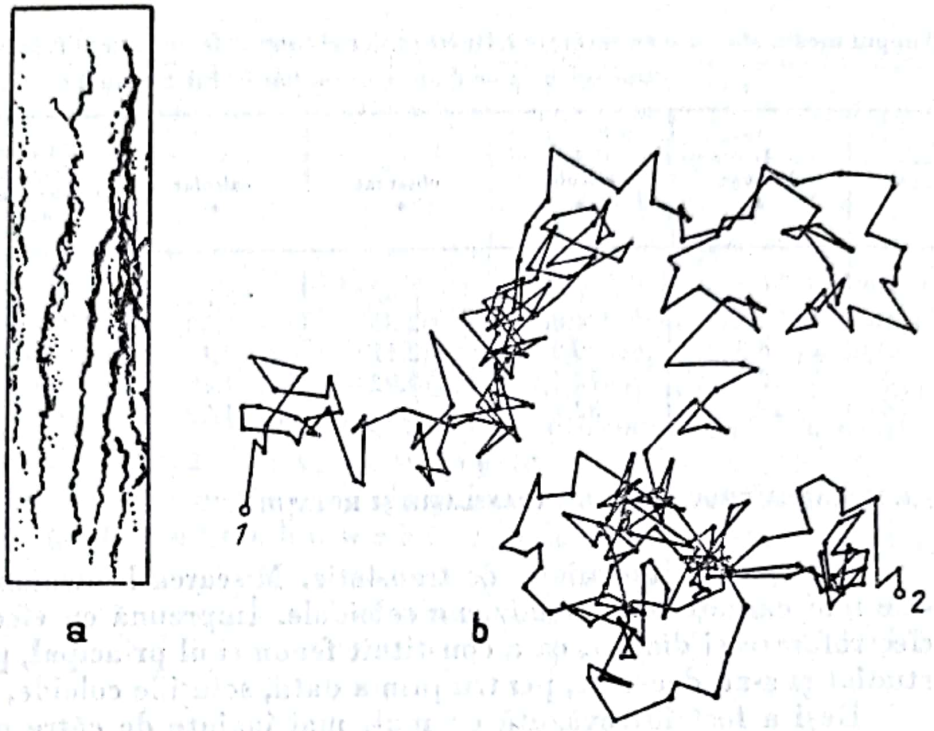


Fig. III.22 Traiectoria mişcării browniene a unei particule coloide: *a* — cu suprapunerea cîmpului gravitaţional (aerosol); *b* — fără suprapunerea cîmpului gravitaţional (soluţie); *1* — poziţia iniţială; *2* — poziţia finală a particulei.

Particulele cu dimensiuni corespunzătoare domeniului coloidal propriu-zis (1 — 100 m μ) se deplasează în acelaşi timp şi prin translaţie după o traiectorie frîntă, a cărei formă şi al cărei număr de segmente depind de grosismentul microscopului, de densitatea şi de viscozitatea mediului (fig. III.22).

Dispersiile din mediile uşoare, cum sînt aerosolii, prezintă o mişcare dezordonată cu direcţia generală a cîmpului gravitaţional (fig. III.22, *a*). În medii suficient de dense, cum sînt soluţiile, traiectoria mişcării are forma generală a „mersului la întîmplare", fiind o funcţie de variabilă întîmplătoare (aleatoare).

Spaţiul descris de particula respectivă, variabila întîmplătoare, nu depinde de spaţiul anterior parcurs de particulă, nici ca valoare, nici ca direcţie (v. fig. III.23).

Reprezentările (diagramele) mişcării browniene, stabilite prin observaţii experimentale, sînt de fapt, nişte proiecţii plane, ale traiectoriilor aparente, care depind nu numai de scara de observaţie ci şi de intervalele de timp la care se fac observaţiile. De aceea, măsurările experimentale se efectuează totdeauna la intervale de timp regulate, constante.

Traiectoriile reale, care sînt determinate, cum se va demonstra mai departe, de ciocnirile neîncetate ale particulelor cu moleculele mediului în care se mişcă, sînt formate dintr-un număr mult mai mare de segmente, imposibil de observat direct cu instrumentele măritoare existente.

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît mişcarea moleculelor dă naştere unui număr mediu de circa 10^{12} impulsuri/s, numărul segmentelor reale din care se compune o traiectorie rectilinie aparentă, obişnuită (≈ 3 μ), este de circa $6 \cdot 10^{13}$ deplasări reale/s.

Ţinînd seamă de comportarea lor în mişcarea browniană s-a făcut şi o clasificare a particulelor dispersate, după cum particulele respective sînt imobile *(macroni)* sau prezintă o mişcare browniană slabă *(micron i)*, intensă *(ultramicroni)*, sau o agitaţie termică obişnuită, imperceptibilă la instrumentele măritoare *(amicroni)*.

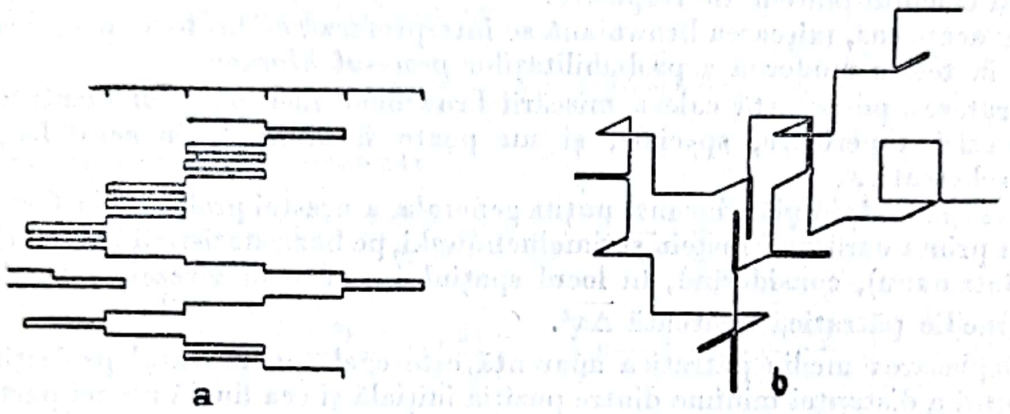


Fig. III.23 Mersul la întîmplare (schemă) pe o dreaptă (*a*) şi în spaţiul cu trei dimensiuni (*b*). Segmentele reprezintă spaţiul mediu parcurs în mişcarea respectivă.

Matematic, mişcarea browniană se poate defini ca un mers la întîmplare (deplasare aleatoare) pe o dreaptă, pe un cerc sau pe o reţea cu mai multe dimensiuni, cu ajutorul probabilităţilor de trecere p de la o poziţie la alta, printr-un număr de paşi, după exemplul tratat pentru prima dată de R a y l e i g h, spre a explica difuziunea luminii pe fluctuaţiile de densitate (v. Cap. IV) şi mai tîrziu de W. K u h n, pentru a studia structura macromoleculelor filiforme.

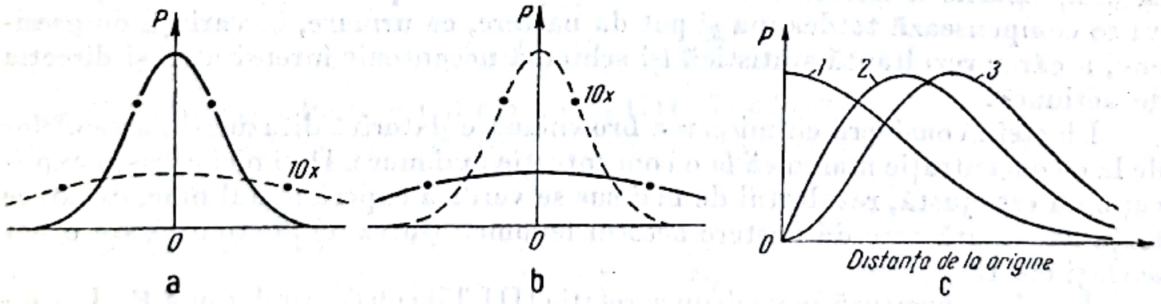


Fig. III.24 Variaţia probabilităţii de a ajunge într-un punct dat în funcţie de numărul de paşi (*a*) şi procentul de paşi din numărul total (*b*). Liniile întrerupte reprezintă aceleaşi variaţii după un număr de paşi de 10 ori mai mare *c* — aceleaşi curbe normalizate.

În fig. III.23 s-a reprezentat diagrama unei astfel de deplasări aleatorii pe o dreaptă, sau în spaţiul cu trei dimensiuni.

În fig. III.24 se arată variaţia probabilităţii unei particule de a ajunge într-un punct dat în funcţie de numărul de paşi n. Cum se vede şi în figura

respectivă, această probabilitate urmează o curbă Gauss (clopot), fiind invers proporţională, conform relaţiei (III.25), cu rădăcina pătrată a numărului de paşi respectivi (variabila aleatoare).

În aceeaşi figură (*c*) sînt reprezentate şi curbele de variaţie normalizate (cu maxime egale) comparativ pentru cazul mersului pe o dreaptă (curba *1*), sau în spaţiul cu două (curba *2*) şi cu trei dimensiuni (curba *3*).

Rezolvarea completă a problemei spaţiului din mişcarea browniană, cu ajutorul calculului probabilităţilor necesită, evident, şi introducerea factorului timp în calculul matematic respectiv.

În acest caz, mişcarea browniană se interpretează ca un fenomen deosebit, numit în teoria modernă a probabilităţilor *procesul Markov*.

Tratarea pe această cale a mişcării browniene face obiectul lucrărilor de matematici superioare, speciale, şi nu poate fi abordată în acest loc, nici chiar schematic.

Soluţia mai simplă, dar mai puţin generală, a acestei probleme, a fost dată pentru prima oară de Einstein şi Smoluchowski, pe baza statisticii clasice (Maxwell-Botzmann), considerînd, în locul spaţiului real şi al vitezei reale, deplasarea medie pătratică aparentă $\overline{\Delta x^2}$.

Deplasarea medie pătratică aparentă este egală cu pătratul proiecţiei pe o dreaptă a distanţei minime dintre poziţia iniţială şi cea finală a unei particule aflate în mişcare browniană, după un timp de observaţie dat τ.

Între aceşti parametri şi coeficientul de difuziune, E i n s t e i n (1907) şi, puţin mai tîrziu, S m o l u c h o w s k i (1908), au stabilit relaţia simplă:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \qquad \text{(III.35)}$$

cunoscută sub numele de *ecuaţia lui Einstein* a mişcării browniene.

Primele încercări, nereuşite, de a stabili o ecuaţie a mişcării browniene au fost făcute, în secolul trecut, de C h r . W i e n e r (1863) şi, puţin mai tîrziu, de W. R a m s a y (1876), care semnalează pentru prima dată faptul că „impulsurile moleculare exercitate asupra unor particule suficient de mici nu se compensează totdeauna şi pot da naştere, ca urmare, la variaţii de presiune, a căror rezultantă statistică îşi schimbă necontenit intensitatea şi direcţia de acţiune".

Einstein consideră că mişcarea browniană e datorită difuziunii particulelor de la o concentraţie mai mică la o concentraţie mai mare. Deşi nici această explicaţie nu este justă, rezultatul de mai sus se verifică experimental bine, deoarece forţa adevărată care dă naştere acestui fenomen (forţa de fluctuaţie) are exact acelaşi efect.

În cele ce urmează se va deduce relaţia (III.35) considerînd, după P. L a n g e v i n, forţa de fluctuaţie F de mai sus.

Forţa F reprezintă, conform celor arătate, rezultanta neechilibrată a impulsurilor moleculare care dau naştere mişcării browniene.

O componentă Y a acestei forţe, după o direcţie dată x, va imprima particulelor coloide o deplasare $\bar{x}$, căreia i se opune forţa de frecare Stokes ($F_{St} = fv$). Rezultanta F_1 a acestor două forţe:

$$F_1 = Y - fv$$

se poate scrie, de asemenea, conform legii a doua a dinamicii (în funcție de timp), astfel :

$$F_1 = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = Y - fv, \qquad \text{(III.36)}$$

unde simbolul f reprezintă coeficientul de frecare Stokes [$f = 6\pi r\eta$, relația (II.12b)], m este masa particulei și v este viteza acesteia ($v = dx/dt$).

Pentru a transforma variabila simplă x de mai sus, în deplasare pătratică, se face apoi mai departe următorul calcul simplu :

Se înmulțește relația (III.36) cu x :

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = Yx - fx \frac{dx}{dt}.$$

Se fac substituțiile evidente :

$$x \frac{dx}{dt} \equiv \frac{1}{2} \cdot \frac{d(x^2)}{dt} \text{ și } x \frac{d^2x}{dt^2} \equiv \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

cu care se obține :

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = Yx - f \cdot \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}.$$

Se efectuează apoi media statistică a forței F pentru toate particulele. Vor rămîne, atunci, conform regulilor statistice cunoscute, numai valorile pătratice medii respective, sau :

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - m\left(\frac{d\bar{x}}{dt}\right)^2 + \frac{f}{2} \cdot \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0. \qquad \text{(III.37)}$$

Produsul $m(d\bar{x}/dt)^2$ din această relație reprezintă dublul energiei cinetice moleculare, sau [v. relația (I.6) din Anexă] :

$$m(d\bar{x}/dt)^2 = 3kT;$$

deci, pentru o singură direcție, ca mai sus, conform legii echipartiției energiei, se obține :

$$m(d\bar{x}/dt)^2 = kT$$

care introdusă în ultima ecuație a lui F_1 (III.37) dă :

$$\frac{m}{2} \cdot \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - kT + \frac{f}{2} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0,$$

ecuație diferențială de forma :

$$Az' + z'' = B,$$

a cărei primă soluție este cunoscută :

$$z' = \frac{B}{A} + Ce^{-Ax}$$

sau

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2kT}{f} + Ce^{-ft/m}$$

unde $x = t$ (variabilă independentă).

Scanned with OKEN Scanner

Or, atunci cînd t din această expresie este suficient de mare, în practică, pentru :

$$\tau \geqslant 10^{-8}\text{s} \quad \text{și} \quad e^{-ft/m} \approx 0$$

și ultima expresie se scrie :

$$\mathrm{d}(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f}\,\mathrm{d}t$$

care, integrată (f = const.) între două valori : $\overline{x_1^2}$ și $\overline{x_2^2}$, duce tocmai la relația (III.35).

Astfel :

$$\int_{\overline{x_1^2}}^{\overline{x_2^2}} \mathrm{d}(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f}\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t$$

sau pentru $x_1 = 0$ și $t_1 = 0$ (originea spațiului și a timpului) :

$$\overline{x_2^2} - \overline{x_1^2} = \overline{\Delta x^2} = \frac{2kT}{f}\cdot\tau$$

și în baza ecuației lui Einstein (II.30) se obține :

$$\frac{RT}{6\pi r\eta N} = \frac{kT}{f} = D$$

și

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau. \qquad \text{(III.35)}$$

Aplicațiile și verificările experimentale ale acestei teorii sînt prezentate mai departe la § 5.

b. Mișcarea browniană de rotație. Difuziunea rotațională și dispersarea dielectrică. Fluctuațiile de impuls, care dau naștere mișcării browniene de translație, produc în același timp, cum s-a menționat mai înainte, și o mișcare oscilatorie a particulelor coloide, numită mișcare browniană de rotație.

Mișcarea browniană de rotație se manifestă îndeosebi la particulele asimetrice mai mari, care efectuează numai această mișcare. Deși mult mai slabă decît mișcarea de translație, mișcarea browniană de rotație este, totuși, foarte importantă, îndeosebi pentru efectele sale asupra orientării moleculelor. De aceea, acest fenomen și fenomenul de difuziune, corespunzător, numit *difuziunea rotațională*, stau la baza uneia dintre cele mai importante metode de studiu al structurii particulelor coloide și al fenomenelor generale de structurare a sistemelor respective.

Pentru a ajunge la o ecuație a mișcării browniene de rotație se stabilesc în prealabil, ca și în cazul mișcării de translație, ecuațiile difuziunii rotaționale, respective.

Fie δ unghiul pe care-l face axa longitudinală a particulelor unui dispersoid, de concentrație n, față de o direcție de referință dată, numit și *unghi de orientare.*

Scanned with OKEN Scanner

Se notează cu $f(\delta)$ concentrația unghiulară a aceluiași dispersoid, sau numărul mediu de particule a căror axă se află între δ și $\delta + d\delta$. Fie :

$$f(\delta) = \lim_{\Delta\delta \to 0} \frac{\Delta n}{\Delta \delta}$$

din care rezultă că $f(\delta)$ reprezintă, în același timp, și o funcție de distribuție unghiulară, analogă gradientului de concentrație translațional (relația III.1).

Cînd particulele sînt distribuite perfect dezordonat, fiind neorientate, atunci :

$$f(\delta) = 0.$$

În cazul în care particulele sînt orientate, $f(\delta)$ este variabil, posedînd și un maxim pentru care

$$\frac{\partial f(\delta)}{\partial \delta} = 0$$

$\left(\text{spre deosebire de primul caz, în care } \frac{df(\delta)}{d\delta} = \infty\right)$.

Cu ajutorul noilor mărimi definite mai sus se poate stabili, și în cazul difuziunii rotaționale, o *lege Fick*, analogă legii întîi a difuziunii de translație, și care se exprimă astfel :

$$\frac{dn}{dt} = -\Theta \frac{df(\delta)}{d\delta}, \qquad \text{(III.38)}$$

unde Θ este *coeficientul de difuziune rotațională.*

Pe baza acestui coeficient s-a dedus o lege analogă și celei de-a doua legi a lui Fick :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\delta} - \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\delta+\Delta\delta} = \Theta \frac{d^2 f(\delta)}{d\delta^2} d\delta = \frac{df(\delta)}{d'} d\delta$$

sau

$$\frac{df(\delta)}{dt} = \Theta \cdot \frac{d^2 f(\delta)}{d\delta^2} \qquad \text{(III.39)}$$

care reprezintă legea a doua a difuziunii rotaționale.

Pe baza acestor relații [(III.38) și (III.39)] și unui raționament analog celui efectuat de B o l t z m a n n la calculul energiei de rotație moleculare (considerînd energia de rotație a moleculelor care nu posedă o axă de revoluție egală cu energia medie de translație), E i n s t e i n stabilește apoi și următoarea ecuație a mișcării browniene de rotație :

$$\overline{\delta^2} = 2\,\Theta\,\tau, \qquad \text{(III.40)}$$

în care constanta Θ are o semnificație analogă valorii coeficientului de difuziune D [relația (II.30)] :

$$\Theta = \frac{kT}{\xi} \qquad \text{(III.41)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul ξ este exprimat la fel ca şi coeficientul f al frecării de translaţie (Stokes), prin cuplul C necesar spre a menţine mişcarea de rotaţie la o viteză unghiulară ω constantă, adică :

$$C = \xi \omega, \tag{III.42}$$

în care :

$$\xi = 8\pi\eta r^3 \tag{III.43}$$

şi deci, din nou :

$$\Theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3} \text{ şi } \overline{\delta^2} = \frac{kT}{4\pi\eta r^3}\tau \tag{III.44}$$

Mişcarea browniană de rotaţie este direct proporţională cu temperatura absolută şi invers proporţională cu viscozitatea, ca şi cea de translaţie, însă spre deosebire de aceasta, mişcarea de rotaţie variază invers proporţional cu volumul (sau r^3), iar nu cu raza particulelor. De aceea, mişcarea de rotaţie a particulelor mai mari, la care se manifestă de fapt, vizibil, această mişcare, este mult mai slabă decît mişcarea de translaţie.

Relaţiile (III.40) — (III.44), stabilite pentru rotaţia în jurul unei axe transversale, se pot generaliza pentru o rotaţie în jurul axelor a, b sau c ale unui elipsoid oarecare.

În acest caz se stabileşte cîte o constantă Θ pentru fiecare axă :

$$\Theta_a = \frac{kT}{\xi_a}; \quad \Theta_b = \frac{kT}{\xi_b}; \quad \Theta_c = \frac{kT}{\xi_c}$$

şi, tot astfel, pentru toate caracteristicile rotaţiei.

Acţiunea cea mai importantă a mişcării browniene de rotaţie se exercită asupra orientării particulelor coloide aflate într-un cîmp, sau gradient de forţe, exterior (curgere, oscilaţii electromagnetice), prin frînarea orientării, sau dezorientare.

Întrucît mişcarea de rotaţie este datorită aceleiaşi cauze şi urmează acelaşi mecanism ca şi mişcarea de translaţie, acţiunea de dezorientare exercitată de mişcarea browniană de rotaţie împotriva forţelor exterioare de orientare, se poate considera perfect analogă fenomenului de relaxare datorit fluctuaţiilor de translaţie (v. § 3,b), numindu-se şi *relaxare rotaţională*. În legătură cu acest efect se defineşte, şi în acest caz, un *timp de relaxare rotaţional* : timpul necesar pentru ca orientarea completă a unui sistem dispers să dispară prin acţiunea mişcării browniene.

P. Debye (1929) a definit, pentru acelaşi fenomen, şi o *perioadă de relaxare rotaţională*, analogă perioadei de relaxare din teoria lui Maxwell (§ 3,b).

Perioada de relaxare rotaţională este, după Debye, timpul necesar pentru ca cosinusul unghiului de orientare (cos δ) să scadă de e ori.

În conformitate cu aceste definiţii, perioada de relaxare rotaţională τ creşte în acelaşi timp cu ξ, ca şi τ cu η, conform relaţiei (III.30) şi scade cu creşterea coeficientului Θ, conform ecuaţiilor lui Einstein (II.30) şi (III.41), combinate cu aceeaşi relaţie (III.30).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru rotația unui elipsoid oarecare se deduc atunci următoarele relații ale timpurilor de relaxare respective :

$$\tau_a = \frac{1}{\Theta_b + \Theta_c}; \quad \tau_b = \frac{1}{\Theta_a + \Theta_c}; \quad \tau_c = \frac{1}{\Theta_a + \Theta_b} \tag{III.45}$$

care se reduc la două sau la unul $\left(\tau = \frac{1}{2\,\Theta}\right)$, cînd gradul de simetrie al elipsoidului este mai mare.

Cunoscînd acești parametri, se pot stabili experiemental factorii de asimetrie (a/b) ai particulelor. În acest scop, Perrin a stabilit (1934) mai multe relații cunoscute, cum sînt, de exemplu, relațiile :

$$\Theta_b = \frac{3\,\mathbf{k}T}{16\pi\eta a^3}\left[2\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1\right]$$

și

$$\tau_b = \frac{16\pi a b^3 \eta}{3\,\mathbf{k}T\,[1 - (b^2/a^2)\ln\,(2a/b)]}$$

și altele asemănătoare.

În cazul curgerii, difuziunea rotațională reduce energia disipată prin curgere și influențează direct curgerea și valoarea viscozității η. Orientarea reală a particulelor unui sistem sub acțiunea unui gradient de curgere constant este deci o rezultantă a orientării datorită curgerii, și a dezorientării, datorită difuziunii rotaționale.

Cînd coeficientul de difuziune rotațională este constant, moleculele (particulele) dispersoidului nu interacționează cu moleculele dizolvantului (mediului), fiind independente.

La temperatură constantă, orientarea crește cu gradientul de viteză al curgerii ε urmînd, în cazul particulelor cilindrice foarte lungi, o relație de forma (Jeffery, 1923) :

$$\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}t} = -\,\varepsilon \sin^2\delta$$

și

$$\frac{\partial f(\delta)}{\partial \delta} + \frac{\varepsilon}{\Theta} f(\delta) \sin^2\delta = C.$$

La un gradient de viteză al curgerii constant, orientarea scade cu temperatura, confirmînd regula amintită mai sus a „balanței" dintre acțiunea orientatoare și dezorientare.

Un alt factor care influențează fenomenele de orientare și de mișcare a particulelor coloide este *polidispersarea.*

Existența polidispersării se poate constata foarte bine prin creșterea gradientului de viteză.

Scanned with OKEN Scanner

La viteze de curgere mari, efectul orientării particulelor mai mici asupra viscozității scade și nu se manifestă decît efectele particulelor mari (sau ale fracțiunii înalt moleculare din soluția de polimeri), care se orientează într-un grad mai mare (fig. III.25).

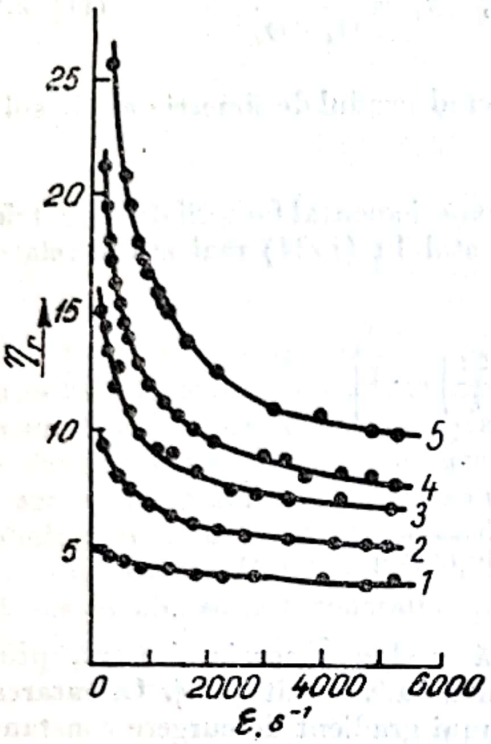


Fig. III.25 Variația viscozității relative cu gradientul de viteză al curgerii la cinci fracțiuni diferite ale unei soluții de poliizobutilenă în eter de petrol în ordinea crescătoare a masei moleculare (*1*—*5*).

Controlul masei moleculare și al orientării prin curgere se face de obicei, optic, cu ajutorul metodei refractometrice (birefringența de curgere; v. Cap. IV). Metoda curgerii nu se poate aplica, însă, decît într-un domeniu limitat, pentru care curgerea este laminară, în general, în domeniul pentru care coeficientul de difuziune rotațională Θ este cuprins între 1 și 20 000 s^{-1}.

La valori mai mari ale coeficientului Θ se produc efecte de turbulență care denaturează rezultatele.

În acest caz se aplică o a doua metodă de orientare forțată a particulelor, și anume *metoda orientării în cîmp electric.*

c. **Dispersia dielectrică și conductometrică.** Introducînd o soluție coloidă într-un cîmp electric alternativ, particulele coloide și moleculele mai mari, asimetrice, se orientează prin polarizare sub acțiunea oscilațiilor cîmpului, într-un mod analog orientării prin curgere.

Efectul de orientare produs astfel se poate constata atît prin micșorarea constantei dielectrice, cît și prin creșterea conductivității, la o creștere continuă a frecvenței oscilațiilor.

Polarizarea electrică este în general, de două feluri : 1) *polarizare de inducție* (formare de dipoli induși, numită și distorsiune de polarizare) și 2) *polarizare de orientare*, care se manifestă prin orientarea dipolilor permanenți moleculari. Polarizarea P este redată cantitativ de următoarea relație generală cunoscută [v. și relația (III.10) din Anexă], a lui Clausius Mossotti-Debye :

$$P = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_M, \qquad \text{(III.46)}$$

în care α este polarizabilitatea moleculară; μ — momentul electric, permanent molecular; ε — constanta dielectrică; V_M — volumul molar, iar celelalte simboluri (N, k, T,) au semnificațiile cunoscute.

Orientarea și polarizarea în cîmp electric se produc în mod diferit, după frecvența cîmpului ν și natura dielectricului (a soluției), fiind dependente și, în acest caz, de perioada de relaxare a particulelor orientate. Cu cît perioada de relaxare τ este mai lungă, cu atît coeficientul de frecare rotațională ξ crește și orientarea este mai slabă.

Scanned with OKEN Scanner

Intervalul de frecvențe eficace este, cuprins în practică, între 10^3 și 10^{13} Hz/s, limita superioară fiind determinată de perioada de relaxare al dizolvantului (de ex. $\tau_{H_2O} = 10^{-11}$s) și limita inferioară fiind determinată de dimensiunile (de masa) particulelor care se orientează.

La frecvențe mici (10^2 — 10^3Hz), ciclul corespunzător oscilațiilor respective fiind foarte mare în raport cu perioada de relaxare, toate particulele se orientează complet, constanta dielectrică ε căpătînd o valoare constantă maximă ε_{max}, datorită ambelor feluri de polarizări, de mai sus.

La frecvențe foarte mari ($> 10^{11}$ Hz), perioada de relaxare fiind totdeauna mai lungă decît ciclurile respective ($\tau \gg 1/\nu$), particulele din sistem nu se mai orientează de loc și constanta dielectrică scade pînă la o altă valoare constantă, minimă ε_{min}, corespunzătoare numai polarizării de distorsiune (inducție) care este mult mai mică decît polarizarea de orientare.

Între aceste valori, ε_{min} și ε_{max}, ale permitivității, ε scade cu frecvența în mod continuu, fenomenul numindu-se *dispersie dielectrică*. Tot astfel se produce și o variație asemănătoare a conductivității γ, care crește cu frecvența, acest fenomen fiind numit și el *dispersia conductivității* sau dispersie conductometrică.

În cazul amestecurilor polidisperse, între cele două valori extreme de mai sus ale permitivității se mai poate produce și o a doua „oprire" a permitivității la o altă valoare constantă, intermediară ε_i, corespunzătoare orientării exclusive, a particulelor mai mici din sistem, care se orientează în cîmpul de frecvență mijlocie (10^7 — 10^9 Hz).

Discuția de mai sus este rezumată în graficul din fig. III.26, construit pe baza determinărilor experimentale, efectuate de J. L. Oncley (1942) asupra amestecurilor de proteine (slab polare) și amino-acizii (polari).

În cazul amestecurilor de substanțe polare, ecuația fundamentală (III.46) nu mai poate fi aplicată ca atare, fiind necesar să se țină seamă, în mod separat, de polarizarea dizolvantului și a solvatului.

De altfel, în general, cînd se lucrează cu lichide polare, valorile constantei dielectrice ε, determinate experimental, nu sînt valabile decît în condițiile determinărilor.

Pentru studiul orientării și al celorlalte proprietăți ale particulelor este necesar să se cunoască frecvența corespunzătoare perioadei de relaxare al fiecărui tip de particule.

Această frecvență, numită *frecvență critică* (ν_c), corespunde, în general, punctului de inflexiune al curbei de

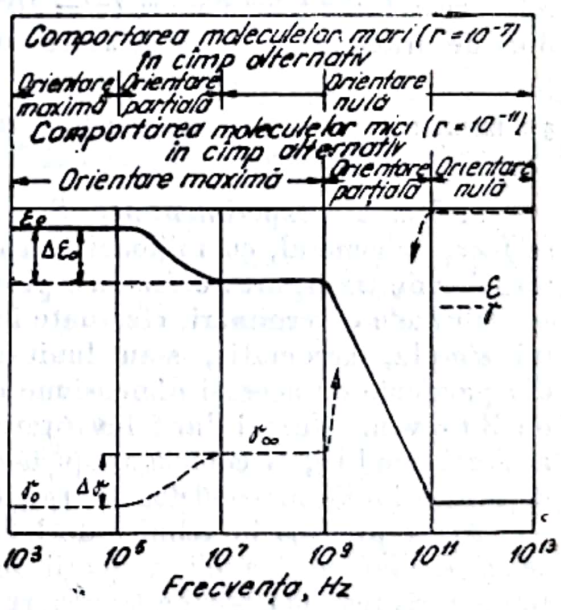


Fig. III.26 Dispersia dielectrică ε și conductometrică γ (linia întreruptă) a amestecurilor de proteine și amino-acizi. Liniile verticale separă domeniile de orientare totală, parțială și nulă, a particulelor mai mari și mai mici din sistem.

dispersie dielectrică (v. fig. III.26) și este redată de o relație stabilită de W y m a n (1936), pe bazele teoriei lui Debye:

$$\varepsilon = \varepsilon_i + \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_i}{1 + \nu^2/\nu_c^2},$$

în care ν este frecvența corespunzătoare constantei ε, măsurată experimental, și ν_c este:

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau}.$$

Cunoscînd perioada de relaxare și timpul de mișcare se pot afla apoi, pe baza relațiilor (III. 44) și (III. 45), și celelalte caracteristici moleculare. Prin relațiile (III.40) și (III.45), τ este legat de Θ (constanta de difuziune rotațională) și aceasta, la rîndul său, de volumul molecular și de masa moleculară, conform relației care se deduce din relația (III.44):

$$\Theta = \frac{RT}{6\,(MV_M)\,\eta}. \qquad \text{(III.47)}$$

Calculul acestor caracteristici, în diferite cazuri speciale, se efectuează și după alte relații, stabilite de Debye, Wiemann ș.a.

Metoda dispersării dielectrice și conductometrice se aplică, cu rezultate bune, soluțiilor diluate de substanțe cu molecule mici, sau de polimeri înalți, cu molecule rigide, a căror orientare se face în bloc.

La polimerii tridimensionali cu grupe OH libere sau cu alte grupe polare laterale (de ex. Cl din clorura de vinil), orientarea se face numai în unele puncte ale moleculei sau pe porțiuni. Îndeosebi, polimerii plastifiați au perioade de relaxare relativ foarte mari ($\tau = 10^{-1}...10^{-6}$s), corespunzătoare diferitelor moduri de orientare posibile la aceste substanțe.

§ 5. EXPERIENȚELE LUI PERRIN. STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI APLICAȚIILE MIȘCĂRII BROWNIENE

a. **Metode experimentale.** Studiul experimental al mișcării browniene se face, în general, cu mijloacele și metodele aplicate în studiul tuturor fenomenelor de transport: difuziune, presiune osmotică, frecare internă etc.

Primele determinări, efectuate în secolul trecut, cu ajutorul microscopului simplu, acromatic, s-au limitat numai la suspensiile grosolane, formate din particule cu aceeași dimensiune ca și a particulelor studiate prima dată de B r o w n. Numai după inventarea ultramicroscopului s-au putut studia, în aceleași condiții, și coloizii propriu-ziși, cu particule cu dimensiuni apropiate de dimensiunile moleculelor și atomilor.

Acest progres în tehnica de laborator a coloizilor a permis să se verifice relațiile matematice ale mișcării browniene, să se determine experimental parametrii fenomenelor de transport (spațiu, viteză etc.) și a aruncat totodată o lumină nouă asupra teoriei cinetice statistice a gazelor și a soluțiilor.

Se știe că, în stadiul ei inițial, teoria cinetică statistică a fost foarte mult discutată și interpretată de fizicieni de pe diferite poziții contradictorii.

Una dintre aceste interpretări contradictorii, dată la sfîrșitul secolului trecut teoriei cinetice-moleculare, este și teoria „energetistă" a lui W. O s t w a l d

Scanned with OKEN Scanner

și a altora, care au contestat pînă și teoria atomo-moleculară pe bazele căreia s-a dezvoltat toată fizica și chimia modernă.

Eroarea săvîrșită prin aceste interpretări, din punct de vedere filozofic și fizic, a fost semnalată de F r. E n g e l s și, mai tîrziu, a fost amplu discutată de V. I. L e n i n în memorabila lucrare „Materialism și Empiriocriticism".

O lovitură zdrobitoare a primit teoria energetistă prin verificările experimentale, întreprinse timp de mai mulți ani, de P e r r i n, S v e d b e r g ș.a. asupra mișcării browniene la particule din ce în ce mai apropiate de dimensiunile moleculelor.

De aceea, determinările experimentale asupra acestui fenomen, printre care cele mai cunoscute sînt experiențele lui Perrin, prezintă o importanță ideologică-științifică fundamentală, pe lîngă o importanță directă pe care o au în chimia coloidală.

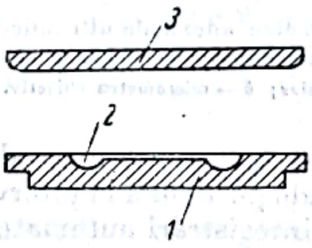
Aparatul principal de studiu al mișcării browniene — ultramicroscopul — sau microscopul cu efect Tyndall (v. Cap. IV) este de două, tipuri : ultramicroscopul cu fantă (ultramicroscopul original al lui Siedentopf și Zsigmondy) și ultramicroscopul cu condensor. Ultimul prezintă avantajul că permite determinarea mai precisă a volumului soluției studiate, deoarece particulele coloide rămîn tot timpul numai între pereții microcelulei respective (fig. III.27) pe cînd la ultramicroscopul cu fantă, particulele migrează mereu în afara conului de lumină respectiv (T y n d a l l).

Calitățile principale care se cer microscopului cu efect Tyndall sînt : putere măritoare, luminozitate și deschidere (apertură) numerică maxime (v. Cap. IV).

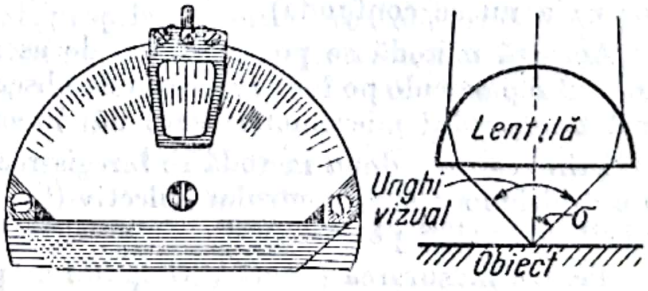
Aceste caracteristici fiind legate între ele matematic, microscopul cel mai bun trebuie să fie construit și prevăzut special pentru ultramicroscopie.

Luminozitatea este, în general, direct proporțională cu pătratul aperturii (deschiderii) numerice (produsul dintre sinusul semiunghiului vizual σ al obiectivului și indicele de refracție al mediului aflat intre obiectiv și obiect ; fig. III. 28, *b*), dar este invers proporțională cu pătratul puterii măritoare (al grosismentului). Pentru obținerea unei bune luminozități se cer deci microscoape cu deschidere numerică cît mai mare. Pentru controlul aperturii numerice se folosește de obicei apertometrul Abbe (fig. III. 28, *a*).

Sudiul la microscop al mișcării browniene se face prin două metode diferite : determinarea datelor mișcării propriu-zise (spațiu, timp, viteză etc.) și determinarea concentrației (număr de particule, densitate etc.).



←Fig. III.27 Microcelulă de cuarț, pentru studiul mișcării browniene. Diametrul plăcii *1* circa 20 mm ; grosimea circa 1 mm ; grosimea spațiului intermediar *2* al soluției circa 2μ ; *3* — capacul din același material, cu grosimea de circa 0,75 mm.



a *b*

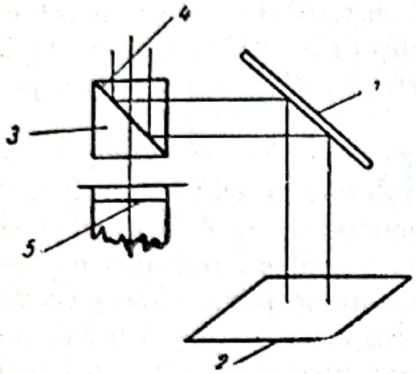
Fig. III.28 Apertometru Abbe (*a*) și unghiul vizual al obiectivului (*b*).

1. Studiul *mișcării* se face la rîndul său în două moduri :

— prin măsurarea *deplasărilor aparente* ale unei singure particule, care se urmărește un timp mai îndelungat;

— prin măsurarea *timpului* de deplasare pe o lungime dată, a unui număr mai mare de particule.

În prima metodă se pot efectua : a) întregistrări directe pe un grafic milimetric, cu ajutorul camerei clare (fig. III.29), menținînd particula studiată în



←Fig. III.29 Cameră clară (schemă de principiu) :
1 — oglindă; *2* — hîrtie milimetrică; *3* — prismă ; *4* — oglindă transparentă; *5* — ocularul ultramicroscopului la care se montează dispozitivul.

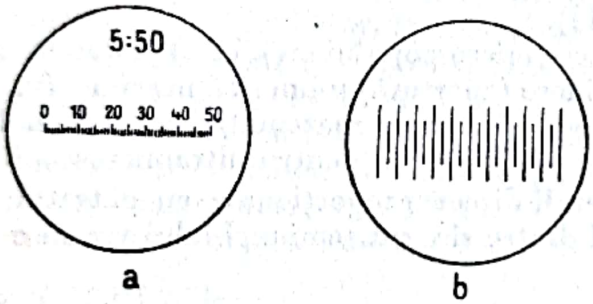


Fig. III.30 Micrometre anexă ale ultramicroscopului :
a — micrometru ocular; *b* — micrometru obiectiv.

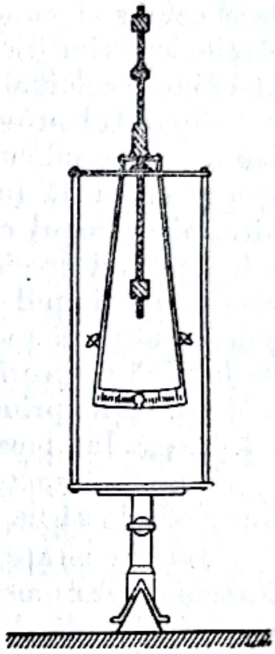


Fig. III.31 Pendulul lui Svedberg pentru studiul mișcării browniene.

cîmpul microscopului, cu ajutorul tamburului micrometric, și însemnînd pe grafic pozițiile succesive ale particulei la intervale de timp egale (de ex. în tactul unui metronom), sau b) înregistrări automate, cinematografic, luînd precauțiunea ca în cîmpul microscopului să se găsească un număr cît mai mic de particule (pentru a nu se confunda).

Această metodă se poate aplica, de asemenea, urmărind o particulă sau mai multe particule pe însăși direcția de observație (axa microscopului), cu ajutorul tamburului micrometric care dă direct spațiile parcurse.

Prin cea de-a doua metodă se înregistrează prima trecere a unei particule pe o diviziune a micrometrului obiectiv (fig. III.30) într-un singur sens sau în ambele sensuri și pe mai multe direcții (diviziuni).

Pentru măsurarea exactă a timpului de parcurgere a unei diviziuni micrometrice (pătrățel) se utilizează un înregistrator cu bandă, dublu, de tipul înregistratorului Morse, cuplat electric cu un pendul de secundă (de ex. pendul sideral, fig. III.31).

Scanned with OKEN Scanner

2. Determinarea *concentrației* sau a numărului de particule dintr-un volum dat de soluție se efectuează experimental, numărînd particulele dintr-un volum dat, cu ajutorul micrometrelor microscopului și al dimensiunilor cuvetei utilizate.

Numărarea se efectuează, la rîndul ei, la intervale de timp egale în mod continuu, sau după întreruperi la intervale de timp regulate. Numărarea continuă se poate face în tactul unui metronom, pentru a avea o măsură constantă a timpului. Numărarea prin întreruperi regulate se face atașînd microscopului un sector cu fantă, care se rotește cu o viteză constantă.

Se menționează că ultramiscroscopul cu fantă dă o imagine a particulelor mai luminoasă și o adîncime mai mare a imaginii observate. Totuși, fiind mai greoi, acest ultramicroscop se construiește din ce în ce mai rar în prezent.

Pentru a obține imagini luminoase și în ultramicroscopul cu condensor, i se poate atașa dispozitivul inventat de A. Szegvary (1924) și numit *diafragmă azimutală*. Această diafragmă permite concentrarea fasciculului luminos între două azimuturi determinate, ceea ce mărește în același timp, atît grosismentul cît și iluminarea (fig. III.32).

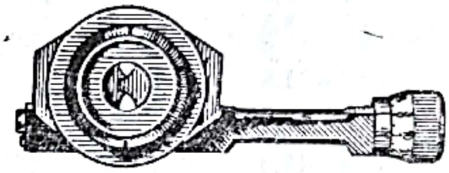


Fig. III.32 Diafragma azimutală a lui Szegvary, pentru ultramicroscopul cu condensor.

În toate determinările ultramicroscopice și în special la studiul mișcării browniene trebuie evitată formarea curenților în cuprinsul spațiului studiat, curenți care se formează mai ales în vecinătatea pereților cuvetei sau a vasului în care se găsește solul cercetat.

Trebuie să se țină seamă și de faptul că toate particulele observate nu dau imaginea lor reală, ci dau imagini de difracție mai mult sau mai puțin deformate prin refracție și pierderi de energie luminoasă (ca urmare a reflexiei totale) în mediul de dispersie și în lichidul de imersiune dintre obiectiv și cuvetă.

b. Experiențele lui Perrin. Fiind un fenomen aleatoriu, ale cărui variabile întîmplătoare sînt însăși particulele (sau pozițiile ocupate de aceste particule) mișcarea browniană permite verificarea experimentală a teoriei statistice moleculare.

Bazat pe acest fapt, J. Perrin (1908) a întreprins o serie laborioasă de măsurări directe, experimentale, asupra fenomenelor de transport și asupra mișcării browniene, cu scopul de a verifica caracterul strict statistic al acestor fenomene.

Întrucît, însă, particulele coloide propriu-zise erau prea mici spre a putea fi urmărite la ultramicroscop în mod riguros, continuu și exact, Perrin și școala sa, la care s-au alăturat, pe lîngă cercetătorii francezi (R. Brillouin, R. Constantin, R. Marcelin, A. Bancelin, G. Bruhat ș.a.) și alți cercetători din diferite țări (N. Bjerrum, G. Wells, N. Marinescu, Dabrovski ș.a.), au efectuat studiile respective pe sisteme de particule mai mari (suspensii) pînă la limita mișcării browniene (0,1—4 μ).

În tabela III.11 sînt prezentate rezultatele primelor măsurări ale numărului de particule cu o deplasare aparentă dată, observat experimental și calculat după distribuția Gauss (integrala din relația III.4).

TABELA III.11

Deplasările aparente browniene (x) și numărul de particule corespunzător, observat și calculat, în două serii de experiențe, după integrala erorilor din relația (III. 4)

x (μ)	Numărul de particule			
	I		II	
	observat	calculat	observat	calculat
0— 1,7	38	48	48	44
1,7— 3,4	44	43	38	40
3,4— 5,1	33	40	36	35
5,1— 6,8	33	30	29	28
6,8— 8,5	35	23	16	21
8,5—10,2	11	16	15	15
10,2—11,9	14	11	8	10
11,9—13,6	6	6	7	5
13,6—15,3	5	4	4	4
15,3—17,0	2	2	4	2

În fig. III. 33, este reprezentată distribuția deplasărilor observate în jurul unui punct luat, în mod convențional, ca origine a mișcărilor (fiecare deplasare liniară, este transpusă, prin translație, cu originea sa în centrul figurii).

Rezultatul cel mai important al acestor măsurări celebre a fost verificarea experimentală a numărului lui Avogadro, constantă universală cunoscută pînă atunci numai prin calcul, pe bazele teoriei cinetice-statistice a lui Maxwell.

Întrucît, conform ecuațiilor lui Einstein, ale mișcării browniene și difuziunii, deplasările particulelor sînt legate prin coeficienți de difuziune [relațiile (III.35), (III.40) și (III.41)] de numărul lui Avogadro, este posibil să se determine atunci și acest număr, experimental, din deplasările respective.

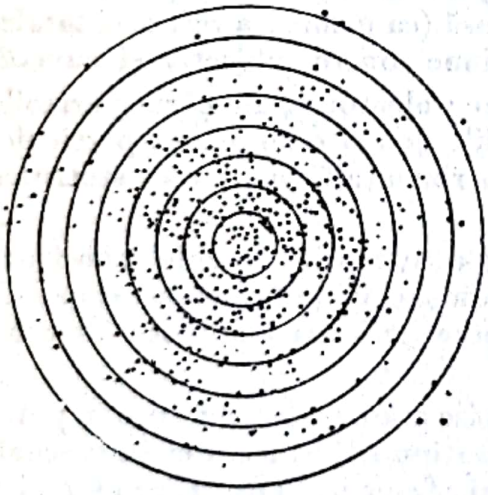


Fig. III.33 Distribuția deplasărilor browniene în jurul unui punct al particulelor unei suspensii de gumă guta (rășina plantei *Garcinia Hamburyi*) cu raza de 0,367 μ. Deplasări măsurate la intervale de 30 s. Cercurile concentrice au raza egală cu un multiplu $\mathfrak{M}$ întreg al deplasării medii patratice $\left(\mathfrak{M}\frac{x}{4}\right)$, x fiind 7,84 μ.

În afara acestor trei metode de determinare a numărului lui Avogadro (mișcarea browniană de translație, de rotație și difuziunea) s-au mai efectuat, de asemenea, măsurări prin încă două metode, bazate pe fenomene cu totul diferite (echilibrul de sedimentare și presiunea osmotică); în total deci prin cinci metode diferite, care au condus la un rezultat mediu surprinzător de apropiat de numărul N teoretic.

Primele determinări au fost efectuate de J. Perrin prin metoda echilibrului de sedimentare (distribuția presiunii sau a concentrației cu înălțimea) după ecuația (II.33) a lui Halley-Laplace. Aceste determinări au servit, apoi, ca orientare și pentru determinările efectuate prin celelalte patru metode.

Scanned with OKEN Scanner

Rezumînd aceste metode ale lui Perrin și ale școlii sale, se constată că, prin toate cele cinci metode amintite, independente una de alta, s-au obținut valori ale numărului N, care oscilează între:

$6{,}8 \cdot 10^{23}$ prin metoda echilibrului de sedimentare,
$6{,}4 \cdot 10^{23}$ prin metoda mișcării browniene de translație,
$6{,}5 \cdot 10^{23}$ prin metoda mișcării browniene de rotație,
$6{,}5—6{,}9 \cdot 10^{23}$ prin metoda difuziunii și
$6{,}2 \cdot 10^{23}$ prin metoda presiunii osmotice,

conducînd la o valoare medie generală:

$$N = 6{,}4 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}$$

care, față de valoarea cunoscută în prezent a acestei constante universale:

$$N = 6{,}025 \cdot 10^{23},$$

reprezintă o verificare decisivă a existenței moleculelor și a teoriei cinetice statistice.

Acest rezultat și legile mișcării browniene au mai fost supuse și la numeroase alte verificări, dintre care cele mai cunoscute sînt verificările lui The Svedberg, care au fost amintite mai sus.

Pînă la determinările lui Perrin s-au mai făcut cîteva verificări parțiale, datorite lui Einstein, Smoluchowski și Seddig (1907).

M. Seddig a efectuat un control al variației deplasării aparente brownience cu temperatura.

Conform relației (III. 35), deplasările aparente la două temperaturi diferite trebuie să fie în raportul:

$$\frac{\bar{X}'}{\bar{X}''} = \sqrt{\frac{T\,\eta'}{T'\,\eta}} = \text{const.}$$

Lucrînd cu o suspensie apoasă de sulfură de mercur (cinabru) monodispersă, la mai multe temperaturi cuprinse între 278,5° și 365°K, Seddig a găsit o valoare medie a raportului de mai sus 2,2 — față de valoarea teoretică 2,9.

Toate rezultatele și verificările concordă, cum se vede foarte bine, cu prevederile teoriei, care nu mai poate fi pusă la îndoială.

c. **Verificările experimentale ale fluctuațiilor.** Verificările precedente ale mișcării browniene constituie, implicit, cea mai bună verificare a fluctuațiilor care determină acest fenomen.

Fenomenul fluctuațiilor în sistemele disperse a fost însă verificat și independent de legile mișcării browniene, cum s-a arătat și la paragraful precedent.

Plecînd de la ipoteza aplicării legii gazelor perfecte, Smoluckowski a calculat, de exemplu, fluctuația relativă Δ a concentrației n a unei soluții diluate (cu un număr mic de particule), în funcție de compresibilitatea β a soluției și a dizolvantului β_0, stabilind relația:

$$\Delta = \frac{n' - n}{n} = \frac{2\,n^k \cdot e^{-n}}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}},$$

(n, fiind concentrația la un moment dat, iar k — un număr întreg) din care rezultă o scădere continuă a raportului de compresibilitate (β/β_0) cu concentrația. Efectuînd determinări asupra solilor de aur cu particule de diferite dimensiuni, Svedberg a constatat, în afară de aceasta, că raportul de mai sus scade cu concentrația cu atît mai mult cu cît particulele solului studiat sînt mai mari. Fluctuațiile sînt deci cu atît mai intense, cu cît sistemul este format din particule mai mari și mai puține, așa cum prevede și relația (III. 25).

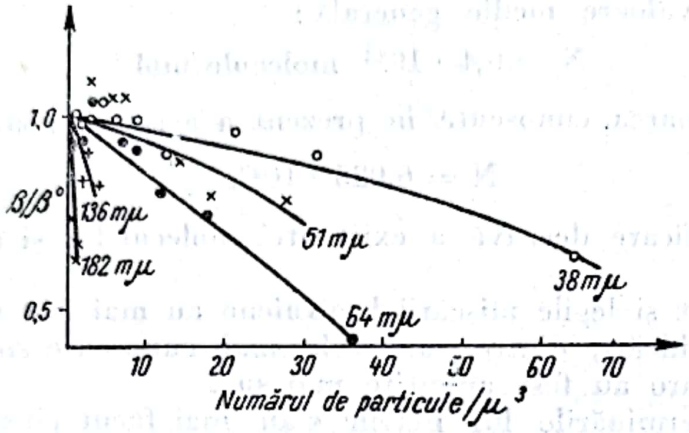


Fig. III.34 Variația raportului de compresibilitate (β/β_0) al solilor de aur cu concentrația și cu gradul de dispersie.

Această influență a fluctuațiilor asupra variației compresibilității se observă, de asemenea, sub o formă deosebită, și la suspensii (fig. III. 34 și III. 35).

Dezintegrarea elementelor radioactive fiind un fenomen aleatoriu, ca și mișcarea browniană, permite, ca și aceasta, verificarea experimentală a fluctuațiilor.

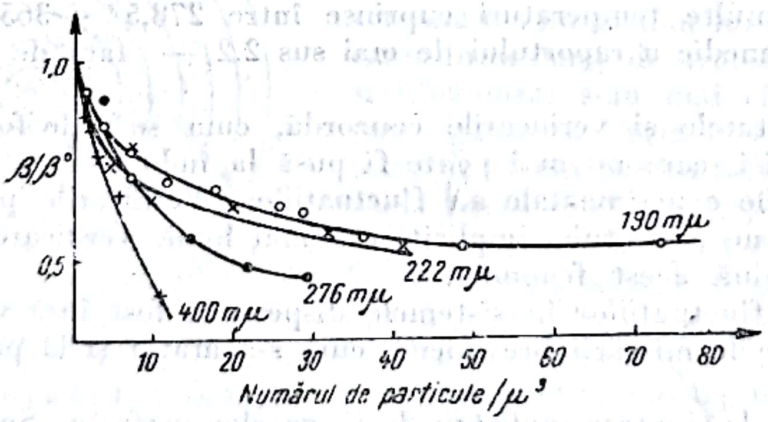


Fig. III.35 Influența fluctuațiilor asupra compresibilității suspensiilor de gumă guta. Spre deosebire de solii de aur (fig. III.34), în acest caz curbele de fluctuație sînt îndreptate cu partea convexă spre axa absciselor.

Fluctuațiile concentrației unei soluții de clorură de potasiu, determinate de Svedberg, sînt, după cum a arătat autorul citat, mult mai mari decît

ale produsului solid şi pot fi determinate experimental, verificîndu-se încă o dată relaţia (III. 26).

Fluctuaţiile densităţii gazelor, care se manifestă prin fenomenul de difuziune a luminii (v. Cap. IV), permit determinarea numărului lui Avogadro ca şi mişcarea browniană.

Astfel, pe baza unei relaţii mai simple a lui K e e s s o m , care redă variaţia intensităţii luminii i difuzate pe o direcţie normală faţă de lumina incidentă :

$$i = \frac{\pi^2 RT}{2\lambda^2 \mathrm{N}p}(\nu_i^2 - 1)^2$$

în funcţie de lungimea de undă λ, presiunea p şi indicele de refracţie ν_i, s-au efectuat numeroase determinări ale numărului N, care au dat rezultate cuprinse între 3 şi $15 \cdot 10^{23}$.

Dintre acestea sînt remarcabile verificările făcute de H . D e m b e r pe muntele Teneriffa, din insulele Canare, între 1914 şi 1918, care au condus la un rezultat mediu al numărului N :

$$\mathrm{N} = 6{,}5 \cdot 10^{23},$$

foarte apropiat de cel obţinut de P e r r i n prin memorabilele sale experienţe.

BIBLIOGRAFIE

E g g e r t, J., H o c k, L. *Traité de chimie physique.* 3 vol. Paris, Dunod, 1946.

E r d e y G r ú z-T i b o r, S c h a y G é z a. *Chimie fizică teoretică* (trad. din l. maghiară). vol. I, II, Bucureşti, Editura tehnică, 1957, 1960.

E u c k e n, A., S u h r m a n n R. *Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben.* Leipzig, Akad. Verlag, 1960.

F e r r y, J. D. *Viscoelastic properties of Polymers.* New York, J. Wiley, 1961.

F r e n k e l, J. I. *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.* Berlin, Verlag Wissenschaften, 1957.

F r e u n d l i c h, H. *Kapillarchemie.* Vol I, Leipzig, Akad. Verlag., 1930.

H u g g i n s, M. L. *Physical Chemistry of High Polymers,* New York, J. Wiley 1958.

I v e r o n o v a, V. I. ş.a. *Lucrări practice de fizică* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1953.

J e l l i n e k, K. *Lehrb. d. Physikalischen-chemie.* 5 vol., Stuttgart, Enke, 1937.

L e n i n, V. I. *Materialism şi empiriocriticism.* Ed. 2, Bucureşti, Editura Politică, 1959.

L e v i c i, V. G. *Introducere în fizica statistică* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică,1954.

L e a l i k o v, I. S. *Metode fizico-chimice de analiză* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică 1963.

L o t t e r m o s e r, A., K a l a u c h, C. *Kurze Einführung in die Kolloidchemie.* Ed. 3, Dresda-Leipzig, Verlag Steinkopff, 1954.

K o m p a n e i e ţ, A. S. *Theoretical Physics.* Moscova, I. L., 1961.

P e r s o z, B. *Introduction à l'étude de la rhéologie.* Paris, Dunod, 1960

P u t i l o v a, I. N. *Lucrări practice de chimie coloidală* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1954.

S o l o m o n, M. *Viscozimetrie şi elemente de teoria viscozităţii.* Bucureşti, Editura tehnică, 1958.

S t a u f f, J. *Kolloidchemie.* Berlin, Springer Verlag, 1960.

S t u a r t, H. A. *Die Physik der Hochpolymeren.* vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1953.

* * * *Lucrări practice de chimie fizică* (trad. din l. polonă). Bucureşti, Editura tehnică, 1958

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

FENOMENELE OPTICE ALE SISTEMELOR COLOIDE

Fenomenele optice ale sistemelor coloide se pot grupa, ca și fenomenele cinetice, în fenomene optice generale, cum sînt reflexia, absorbția, interferența etc., care se produc în toate sistemele fizico-chimice — nu numai în sistemele coloide — , și în fenomenele optice coloidale, caracteristice numai coloizilor, fiind datorite gradului de dispersie, deosebit, al acestora, ca, de exemplu: efectul Tyndall, efectul Mie, refracția „șliren" etc.

În acest capitol se vor descrie succesiv aplicațiile fenomenelor optice generale în chimia coloidală și fenomenele optice coloidale.

§ 1. ABSORBȚIA (CULOAREA) ȘI REFRACȚIA COLOIZILOR

a. **Generalități.** Trecerea luminii prin sistemele coloide se supune legilor clasice ale reflexiei, refracției și absorbției luminii.

Reflexia luminii care, în mod general, poate fi: simplă (regulată) sau difuză, este totdeauna difuză, în cazul coloizilor.

Difuzia luminii de către particulele coloide constituie un fenomen deosebit (efectul Tyndall) ale cărui legi și aplicații se studiază mai departe (§ 3).

Lumina incidentă sau emergentă dintr-un mediu oarecare se caracterizează prin direcția de propagare (unghi), viteză, lungime de undă (culoare) și cantitate sau flux luminos.

Ultimele două caracteristici ale luminii se determină cu ajutorul fotometrelor, care pot fi subiective și obiective.

Fotometrul cel mai cunoscut pentru determinări fizico-chimice este fotometrul cu trepte (filtre) Pulfrich sau „Stupho".

Acest fotometru poate fi adaptat și pentru fotometria obiectivă printr-o anexă specială (Elphot).

b. **Absorbția.** La trecerea luminii printr-un mediu oarecare, o parte din energia luminii incidente rămîne sub diferite forme în mediul respectiv, fiind absorbită de acel mediu.

Absorbția luminii urmează legile generale ale absorbției radiațiilor, fiind explicată pe baza teoriei electromagnetice și a teoriei cuantelor (v. par. urm.).

Dacă mediul absorbant este transparent, el absoarbe anumite radiații din diferite domenii ale spectrului, după natura mediului, care se identifică practic prin studiul spectrelor de absorbție. În spectrele de absorbție, radiațiile absorbite apar sub formă de linii sau benzi negre, corespunzînd,

Scanned with OKEN Scanner

în general, radiațiilor caracteristice din spectrele de emisie ale aceloraşi substanțe [fenomenul „răsturnării" razelor (liniilor spectrale) lui Kirchhoff].

În afara acestei absorbții, care este numită şi *absorbție consumptivă*, lumina mai este absorbită şi din cauza difuziunii.

Lumina difuzată are acelaşi spectru ca şi lumina incidentă; de aceea, absorbția (slăbirea de intensitate) prin difuziune se mai numeşte *absorbție conservativă*. Absorbția conservativă a mediilor omogene este neglijabilă.

Absorbția conservativă a coloizilor creşte cu mărimea particulelor coloidale şi este tot atît de importantă, pentru coloizi, ca şi absorbția consumptivă.

Intensitatea luminii reflectate sau transmise de un mediu oarecare urmează legile lui Lambert şi Beer.

Prima lege a lui Lambert leagă iluminarea (sau radianța) de intensitatea luminii incidente I_0, de distanța de la sursa luminoasă r şi de unghiul de incidență α:

$$E = \frac{I_0}{r^2} \cdot \cos \alpha, \qquad \text{(IV.1)}$$

După *a doua lege a lui Lambert*: strălucirea B a unui corp care radiază uniform în toate direcțiile nu depinde de distanță şi de unghiul de incidență.

Lumina care străbate un mediu transparent cu grosimea d urmează *legea lui Lambert a absorbției* luminii:

$$I = I_0 e^{-kd} . \qquad \text{(IV.2)}$$

unde I este intensitatea luminii după trecerea prin mediul respectiv; I_0 — intensitatea luminii incidente şi k — coeficientul de absorbție sau de extincție (atunci cînd se înlocuieşte baza e cu 10).

În medii diferite, prin densitatea sau concentrația lor, intensitatea luminii I depinde şi de densitatea sau de concentrația c a substanței absorbante, urmînd *legea Lambert-Beer* (B e e r , 1852):

$$I = I_0 e^{-kcd} . \qquad \text{(IV.3)}$$

Coeficientul de extincție k variază cu lungimea de undă (culoarea) a luminii, trecînd printr-un maxim la o anumită culoare caracteristică fiecărei substanțe.

Pentru ca absorbția să satisfacă relația (IV.3) este necesar ca particulele solvatului (dispersoidului) să fie cît mai mici şi mai depărtate. În cazul particulelor mai mari (coloide), absorbția devine treptat conservativă, pe măsură ce diametrul particulelor este mai mare.

Din această cauză, poziția maximelor curbelor de extincție se schimbă, la soluțiile coloide, deplasîndu-se, conform unei reguli stabilite de Wo . O s t w a l d , spre lungimi de undă din ce în ce mai mari, cu cît diametrul particulelor respective este mai mare (v. fig. IV.1). În acelaşi timp, maximul de intensitate a luminii transmise (difuzate) de unii soli atinge cea mai

Scanned with OKEN Scanner

mare valoare pentru o lungime de undă dată, caracteristică fiecărui sol dînd naştere aşa-numitului efect de *rezonanţă optică* (v. fig. IV.2)

O deplasare a maximelor curbelor de extincţie, asemănătoare, se produce şi la unii coloranţi, cum sînt coloranţii cianinici (G. S c h e i b e, 1938).

În acest caz, poziţia maximelor rămîne constantă, ca la toate substanţele micromoleculare, pînă la o anumită concentraţie (v. fig. X. 25). De la

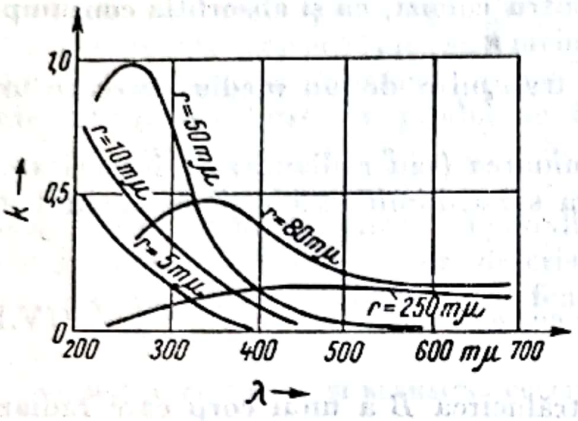


Fig. IV.1. Regula lui Ostwald la solii de sulf.

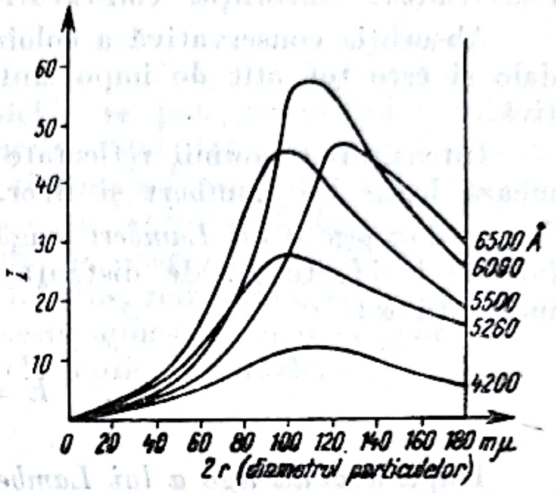


Fig. IV.2. Efectul de rezonanţă optică la solii de aur (pe axa absciselor : mărimea $2r$ a particulelor; pe axa ordonatelor : intensitatea I a radiaţiilor în unităţi relative faţă de un sol dat).

această concentraţie „critică", maximele curbelor de extincţie se deplasează brusc într-un alt domeniu al spectrului (v. fig. X.25) în urma asociaţiei moleculelor respective (v. Cap. X. Coloizi de asociaţie).

Forma curbelor de absorbţie a soluţiilor coloide este determinată, în general, de raportul dintre cele două feluri de absorbţii amintite mai înainte.

La un grad de dispersie mare predomină totdeauna absorbţia consumptivă, şi invers. Astfel, maximul absorbţiei solilor de aur foarte fin, fiind în verde ($\lambda = 530$ mμ), culoarea acestor soli, priviţi prin transparenţă, este totdeauna roşie. La un grad de dispersie mai mic, cînd predomină absorbţia conservativă (determinată de efectul Tyndall), maximul absorbţiei se deplasează spre lungimi de undă mai mari, în galben ($\lambda = 600$ mμ), şi solii respectivi capătă o culoare albastră-violetă, care este culoarea complementară celei absorbite.

Acest fapt se verifică direct, prin centrifugare.

Prin centrifugarea unui sol de aur, care a devenit albastru prin învechire sau prin tratare cu electroliţi (coagulanţi), solul respectiv devine din nou roşu, deoarece particulele care dau culoarea albastră, fiind mai mari, se separă mai repede prin centrifugare.

Bazat pe faptul că intensitatea luminii difuzate prin efect Tyndall, de solii cu grad de dispersie mai mic, urmează legea lui Beer (IV. 3) — dar

cu un coeficient de extincție diferit, numit turbiditate τ, diferit după gradul de dispersie, T h e o r e l l a stabilit o relație a absorbției coloizilor de forma :

$$I = I_0 \exp(-k\, c\, v\, d^2/\lambda^4), \qquad \text{(IV.4)}$$

dedusă din relația (IV. 3) și din ecuația lui Rayleigh a turbidității (v. § 3).

Influența difuziunii la acești soli se recunoaște și după faptul că, în direcție transversală (prin reflexie), solii respectivi au o culoare albăstruie (difuziunea lungimilor mici de undă fiind mult mai intensă), în timp ce în direcție longitudinală (prin transparență) are o culoare gălbuie sau roșiatică.

Acest dicroism apare și mai net atunci cînd indicele de refracție pentru lungimea de undă respectivă (n) este egal cu indicele de refracție al dizolvantului n_0.

În acest caz, solii respectivi, numiți soli *monocromi* (C h r i s t i a n s e n 1885), au o turbiditate nulă pentru acea lugime de undă (deoarece turbiditatea τ crește, conform relației Rayleigh, cu diferența $n - n_0$) și ei apar, cînd sînt priviți pe direcția luminii incidente, colorați tocmai în culoarea respectivă (fiind „optic vizi").

Dicroismul și pleocroismul sînt proprietăți optice generale, care au fost observate prima dată la unele cristale birefringente (v. § 4), cum sînt turmalina, cordieritul[1]) etc., fiind datorite diferenței dintre coeficienții de absorbție ai celor două raze refractate (B a b i n e t).

Anizotropismul complică foarte mult și efectele de culoare ale coloizilor. Astfel, înșiși solii de aur pot apărea într-o culoare albastră, la un grad de dispersie tot atît de înaintat ($d \approx 20 \ldots 30\ m\mu$) ca și al solilor roșii (purpura lui Cassius), dacă particulele respective, în loc de a fi sferice, ca de obicei, sînt alungite (anizometrice), cum sînt în solii preparați prin reducerea $AuCl_3$ cu N_2H_3OH (hidrat de hidrazină) la rece etc.

Unii soli monodisperși, preparați special, cum sînt solii de sulf ai lui La Mer, pot prezenta chiar o serie întreagă de maxime de absorbție, prin schimbarea unghiului de observare[2]), dînd naștere așa-numitelor spectre Tyndall de ordin superior (v. § 4)

Culorile solilor sînt, de obicei, foarte intense și persistente. Astfel, culoarea roșie-brună a solilor de argint se poate vedea și după diluare cu $1 : 5 \cdot 10^6$ părți apă. Admițînd o concentrație de 1% a solului inițial, culoarea solilor respectivi este vizibilă, deci, pînă la o concentrație de 0, 000 000 1%.

Deși nu sînt datorite atomilor din care sînt formate substanțele respective, puterea de acoperire și strălucirea coloranților minerali și organici dispersați în stare coloidă este mai mare decît a coloranților nedispersați. Pentru obținerea sticlei de rubin din care se confecționează lanternele de căi ferate, de automobile sau de biciclete, sînt de ajuns cîteva grame de aur coloidal la o tonă de sticlă, intensitatea culorii rezultate fiind de peste 400 de ori mai mare decît a unei soluții echivalente de fucsină.

Tot astfel se măresc puterea de acoperire și strălucirea pigmenților minerali sau organici, a vopselelor pentru pictură, pentru fibre textile, piele etc.

---

[1]) Alumosilicat de magneziu, complex, natural.

[2]) Unghiul format de direcția fasciculului incident cu direcția de observare (raza vizuală).

Scanned with OKEN Scanner

c. Refracția (simplă). Fenomenul refracției produce o serie de aberații ale lentilelor din care sînt confecționate toate aparatele optice de observație. De aceea, studiul optic al coloizilor este strîns legat de corectarea acestor aberații, cum sînt aberațiile: cromatică, astigmatismul, distorsiunea convergentă și divergentă, etc.

Cercetarea coloizilor la microscop (v. § 4) necesită evitarea la maximum a pierderilor de energie luminoasă prin sistemul optic al microscopului. O mare parte din această energie se pierde prin efectul de reflexie totală [reflexia care se produce la trecerea luminii dintr-un mediu mai dens în altul mai puțin dens, atunci cînd unghiul i din relația (III.3) din Anexă satisface (la trecerea din aer) condiția: $i \geqslant \arcsin (1/n)$]. Pierderile prin reflexie totală (razele *1*, fig. IV. 3) se evită cu ajutorul obiectivelor de imersiune, scufundate într-un lichid cu indice de refracție mai mare, care se depune pe lamela port-obiect a microscopului.

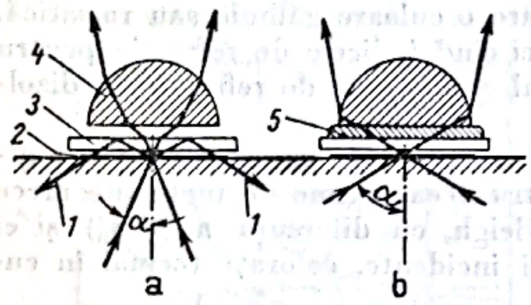


Fig. IV.3. Recuperarea luminii la obiectivul cu imersiune:
a — trecerea luminii prin obiectivul fără imersiune; *b* — trecerea luminii prin obiectivul cu imersiune; *1* — raze reflectate în afara obiectivului; *2* — obiect; *3* — lamelă; *4* — lentilă; *5* — lichid de imersiune.

Deoarece fluxul luminos care ajunge în obiectivul unui microscop depinde în același timp și de unghiul 2α (v. fig. IV. 3) numit și deschidere sau apertura obiectivului, cum și de indicele de refracție n al mediului intermediar, puterea separatoare (de rezoluție) a unui obiectiv depinde de apertura numerică:

$$A = n \sin \alpha. \qquad \text{(IV.5)}$$

Obiectivele curente au o apertură numerică $A \leqslant 0{,}15$. Obiectivele ultramicroscopice au aperturi numerice de 0,65 — 1,30 (la obiectivele mai puternice moderne, apertura numerică ajunge pînă la 2,0). Trebuie să se țină seama și de faptul că, prin creșterea aperturii cresc și unele aberații, ca: aberația cromatică, aberația de sfericitate, astigmatismul etc. De aceea, obiectivele ultramicroscopice, cu o mare putere separatoare, se construiesc special în acest scop.

Vizibilitatea particulelor coloide cu aparate optice depinde, de asemenea, și de constrastul dintre culoarea lor proprie și a mediului respectiv. Dacă indicele de refracție al dispersoidului este același cu al dizolvantului pentru toate lungimile de undă, cum se întîmplă în cazul unor proteine, particulele respective nu pot fi văzute nici la ultramicroscop.

În afara acestor aplicații ale refracției simple, refracția se mai aplică, în chimia coloizilor, și sub forma deosebită a unor fenomene de refracție speciale, coloidale: *refracția șliren* și *dubla refracție de orientare* (care vor fi expuse la § 5).

§ 2. INTERFERENȚA, DIFRACȚIA ȘI POLARIZAREA ÎN SISTEMELE COLOIDE

a. Generalități. Deosebit de fenomenele optice simple descrise pînă acum, în sistemele coloide se mai manifestă și alte fenomene optice, cum sînt: culorile de interferență ale straturilor subțiri, efectul corona al aerosolilor,

efectele de polarizare cromatică și dicroism al unor dispersii coloide etc., datorită fenomenelor optice mai complexe de *interferență, difracție* și *polarizare*. În cele ce urmează se vor trata pe scurt și aceste fenomene, după care se vor trata fenomenele optice coloidale propriu-zise (specifice coloizilor).

b. Interferența în lame subțiri. Interferența este fenomenul suprapunerii undelor în punctele lor de intersecție.

Atît experiența cît și calculul arată că în punctele de interferență ale undelor, intensitatea luminii este alternativ mai mare și mai mică decît intensitatea undelor care interferează. Pentru ca acest fenomen să se manifeste este însă necesar ca oscilațiile care interferează să fie coerente [1]. Oscilațiile coerente sînt oscilațiile care au aceeași diferență de fază φ.

Primul caz de interferență studiat în fizica modernă este acela în lame sau în straturi subțiri de aer din experiența clasică a *inelelor lui Newton*.

Interferența în lame subțiri este aplicată foarte des în chimia coloidală, la studiul optic al sistemelor laminare (bidimensionale): filme, spume, pelicule, emulsii, lamele cristaline etc. Pe această bază au determinat prima dată J. Perrin și R. Marcelin grosimea „petelor negre" și colorate ale bulelor de săpun și ale lamelelor de mică, *p*-toluidină etc. Pe aceeași bază, G. Tammann (1920) și colaboratorii au măsurat grosimea straturilor de acoperire a metalelor etc.

Pentru ca fenomenul de interferență să se producă în mod vizibil, grosimea lamelor respective trebuie să fie de ordinul de mărime al lungimilor de undă a luminii ($10^2 - 10^3$ mμ). Relațiile matematice dintre grosimea l a lamelor, lungimea de undă a luminii λ și unghiul de incidență i sau de refracție r au fost stabilite pentru prima oară de Fresnel (1812) și Young (1800), fiind completate mai tîrziu de Poisson (1823) și Airy (1831).

Cum se vede din fig. IV. 4, diferența de *drum geometric d* a razei refractate ABB' și a razei reflectate din același punct $A'B'$ este:

$$d = AC - A'B'.$$

Cum însă cele două medii considerate sînt diferite, indicele de refracție al lamei, față de mediul exterior (aer) fiind n, diferența reală de *drum optic* δ a celor două raze interferente va fi:

$$\delta = nAC - A'B'.$$

Din figură rezultă:

$$AC = \frac{2l}{\cos r} \text{ și } A'B' = AC \sin i \cdot \sin r,$$

de unde:

$$\delta = \frac{2l}{\cos r}(n - \sin i \cdot \sin r)$$

$\sin i = n \sin r$ [relația (III,3) din Anexă]

deci:

$$\delta = 2nl \cos r.$$

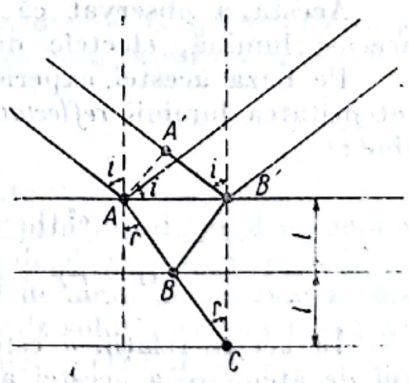


Fig. IV.4. Interferența luminii în lame subțiri (reflexie simplă).

[1] Interferența undelor incoerente nu se poate observa, din cauza inerției fiziologice a nervului optic.

Deoarece raza reflectată $A'B'$ suferă un defazaj π (fiind reflectată pe un mediu mai dens):

$$\delta' = 2nl \cos r + \frac{\lambda}{2}. \qquad \text{(IV.6a)}$$

În acest caz, condiția de interferență este:

a) pentru *maxime* de interferență (luminoase):

$$2nl \cos r + \frac{\lambda}{2} = K\lambda$$

(K fiind un număr natural), sau:

$$\delta = (2K - 1)\frac{\lambda}{2} \qquad \text{(IV.6b)}$$

diferența de drum optic trebuie să fie un multiplu întreg, impar, de $\lambda/2$;

b) pentru obținerea *minimelor* de interferență (întunecare):

$$\delta + \frac{\lambda}{2} = (2K + 1)\frac{\lambda}{2} \qquad \text{(IV.6c)}$$

sau

$$\delta = K\lambda$$

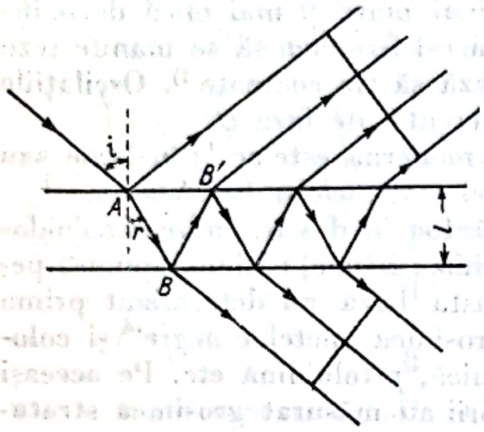


Fig. IV.5. Interferența luminii pe o lamă subțire (reflexie multiplă).

diferența de drum optic trebuie să fie un multiplu întreg de λ.

În calculul de mai sus s-a considerat, însă, o singură rază reflectată. În realitate, această rază suferă o serie întreagă de reflexii pe ambele fețe ale lamelor respective și calculul exact trebuie făcut ținînd seamă de această reflexie multiplă (v. fig. IV. 5). Această comportare a fost remarcată pentru prima dată de P o i s s o n și calculul exact al interferenței cu reflexie multiplă a fost făcut de A i r y.

Rezultatul acestui calcul, destul de complicat, se poate simplifica ținînd seamă de o experiență făcută mai tîrziu de A r a g o (1868).

Acesta a observat că, iluminînd ambele fețe ale unei lame subțiri, cu aceeași lumină, efectele de interferență dispar.

Pe baza acestei experiențe, relațiile lui Airy se pot simplifica, și pentru intensitatea luminii *reflectate* (I') și a luminii *transmise* prin lamă (I) se obține:

$$I = \frac{a^2(1 - r^2)^2}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad \text{și} \quad I' = \frac{4a^2 r^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}} \qquad \text{(IV.7)}$$

În aceste relații, a este amplitudinea luminii incidente, r este coeficientul de atenuare a acestei amplitudini după reflexie pe fața exterioară a lamei ($r < 1$) și δ este diferența de drum optic a razelor interferente.

Din ecuațiile lui Airy (IV. 7) rezultă că pentru:

$$\frac{\delta}{2} = K\pi, \quad I' = 0 \text{ și } I = a^2$$

Scanned with OKEN Scanner

iar pentru

$$\frac{\delta}{2} = (2K+1)\frac{\pi}{2}, \quad I' = \frac{4a^2r^2}{(1+r^2)^2} \text{ și } I = \frac{a^2(1-r^2)^2}{(1+r^2)^2},$$

cele două franje de interferență sînt complementare.

Rezultatele exprimate prin relațiile (IV. 6) și (IV. 7) sînt valabile cu condiția ca lumina incidentă să fie polarizată în planul de incidență și lama subțire să fie înconjurată de același mediu de ambele părți.

Pentru cazul general, cînd aceste condiții nu sînt îndeplinite, relațiile precedente trebuie completate și duc la soluții limitate, valabile de la caz la caz.

Culorile diferite ale straturilor subțiri iau naștere atunci cînd acestea sînt iluminate cu lumină albă (compusă), maximele și minimele de mai sus producîndu-se în mod diferit, după lungimea de undă (culoarea) a fiecărei radiații elementare (monocromatice).

Pentru straturile de aer cuprinse între o lentilă sferică și o suprafață plană, Newton a indicat următoarea „scară" a culorilor, de care mai tîrziu s-a folosit și Tammann, pentru a aprecia grosimea straturilor de acoperire ale metalelor :

1. negru, albastru, alb, galben, roșu;
2. violet, albastru, verde, galben, roșu;
3. purpuriu, albastru, verde, galben, roșu;
4. verde, roșu;
5. albastru-verzui, roșu;
6. albastru-verzui, roșu deschis;
7. albastru-verzui, alb-roșiatic.

Fiecare treaptă sau „ordin" al acestei scări (1, 2 etc.) corespunde unui interval cu o grosime totală de : $2l = 550\ \text{m}\mu$.

Primul inel Newton, așa cum se deduce și din relația (IV. 6a), este negru și corespunde interferenței totale [pentru $l = 0$, δ conform relației (IV. 6c) este un multiplu de λ și deci interferența va duce la un minim de intensitate sau negru].

Pe baza aceleiași relații, se calculează, de asemenea, și raza de curbură ρ a inelelor lui Newton luminoase și întunecate știind că această rază are, în general, valoarea :

$$\rho = \sqrt{2Rl}, \qquad \text{(IV.8)}$$

unde R este raza de curbură a lentilei experimentate.

Pentru a obține în laborator pelicule colorate prin interferență se depun pe suprafața apei soluții de polimeri transparenți în dizolvanți foarte volatili — cum este, de exemplu, soluția de celuloid în acetat de amil. După evaporarea dizolvantului, pelicula rămasă de la cîteva picături de soluție este suficient de subțire pentru a da toate culorile de interferență ale spectrului. În acest mod se colorează și se produc colorații din foarte multe produse *incolore* din punct de vedere chimic. Cele mai frumoase culori ale penelor unor păsări (de exemplu Pitta maxima, din India) sînt produse de peliculele de salivă cu care acele păsărele își ung penele, deoarece saliva are o mare capacitate de spumare și de formare a peliculelor subțiri.

Scanned with OKEN Scanner

Interferența este aplicată foarte mult în cercetările și analizele de laborator. Metodele bazate pe fenomenele de interferență, numite metode interferometrice, se aplică în chimia coloidală la determinarea grosimii diferitelor particule ale sistemelor laminare (bidimensionale) și corpusculare, la cercetarea fenomenelor în care au loc formarea unor straturi subțiri, cum sînt : difuziunea, electroforeza, sedimentarea etc. În acest ultim caz se cunosc, în special, două metode interferometrice diferite : metoda Gouy (interferometria orizontală) și metoda Rayleigh (interferometria verticală).

c. **Difracția.** Difracția, fenomenul prin care „lumina ocolește obstacolele", are numeroase aplicații în chimia coloidală. Totuși, tratarea teoretică a acestui fenomen este una dintre cele mai dificile probleme ale opticii și nu poate fi abordată[1] în acest loc, cu tot interesul pe care-l prezintă, decît în mod sumar.

R a y l e i g h (J. Strutt) a arătat prima dată că așa numitul *efect Tyndall*, prin care lumina este difuzată de particulele coloide, fiind polarizată mai mult sau mai puțin în toate direcțiile, nu este un efect de reflexie cum s-a presupus la început, ci un efect de difracție și tocmai de aceea lumina difuzată este polarizată.

În optică, difracția se tratează prin două metode principale : *metoda undelor plane* (F r a u e n h o f e r) și *metoda undelor sferice* (F r e s n e l). Prima metodă de studiu (a undelor plane) este cea mai simplă.

Toate fenomenele de difracție sînt însoțite, în general, și de efecte de interferență.

Dacă se trece un fascicul de lumină paralel, realizat cu ajutorul unei lentile convergente (difracția Frauenhofer), printr-o fantă foarte mică (circa 0,5 μ), fasciculul difractat prin fanta respectivă se poate proiecta din nou cu ajutorul unei a doua lentile, sub forma unei „imagini de difracție" cu benzi (franje) paralele sau concentrice (după forma fantei), alternativ luminoase și întunecate. Condițiile de formare a maximelor și a minimelor de interferență se găsesc plecînd, în ambele procedee (Fresnel și Frauenhofer), de la principiul lui Huygens potrivit căruia „fiecare punct al unei unde (sferice sau plane) care ajunge la fanta de difracție este un nou izvor de undă".

Dintre aplicațiile acestor rezultate ale studiului difracției menționăm două mai importante : *difracția prin rețele* și stabilirea *puterii separatoare* a microscopului și a altor instrumente optice.

Rețeaua de difracție cea mai simplă constă dintr-o placă cu un număr foarte mare de fante transparente paralele, egale și echidistante (pînă la $12 \cdot 10^3$/cm) separate prin benzi opace obținute prin practicarea unor sgîrieturi echidistante.

În urma difracției luminii albe prin rețea, se produc o serie de maxime de difracție (luminozitate), colorate după culorile spectrului (spectru de difracție). Distanța primului maxim (corespunzător unei singure lungimi de undă λ) este :

$$s = \frac{l\lambda}{d},$$

unde l este distanța de la un ecran la rețea, d — constanta rețelei (grosimea fantei plus distanța la fanta următoare) : s — distanța de la mijlocul ecranului

[1] V. de exemplu G. S. L a n d s b e r g „*Optica*", ed 2, trad. din l. rusă București. Editura tehnică, 1958.

la primul maxim secundar (primul maxim ce urmează maximului central al sistemului) de interferență.

Spectrul de difracție al rețelelor, numit și *spectru normal*, este independent de natura rețelelor, care au o putere separatoare a lungimilor de undă de circa 0,01...0,001%.

Formarea imaginilor de difracție este unul dintre factorii principali care determină puterea de separare a imaginilor, sau puterea separatoare a instrumentelor optice. Întrucît, la trecerea luminii prin orice lentilă se produc, din cauza difracției, franje circulare de interferență, două puncte apropiate (fig. IV.6, *a*) nu se pot distinge pe imaginea produsă de un microscop sau de alt instrument optic, decît atunci cînd centrul primului inel de difracție al unui punct cade pe primul minim de interferență (primul inel întunecat) al celui de al doilea punct (regula lui Rayleigh, fig. IV.6, *b*).

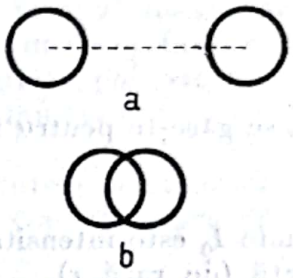


Fig. IV.6. Distanța minimă a două puncte aflate la limita puterii separatoare (regula lui Rayleigh).

Puterea separatoare P_s a microscopului corespunzătoare difracției, va fi, atunci, tocmai această distanță minimă de mai sus, care se calculează cu relația (IV. 9) la deducerea căreia s-a ținut seamă și de relația (IV.5) a aperturii numerice:

$$P_s = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}, \qquad \text{(IV.9)}$$

unde $n \cdot \sin \alpha$ este apertura numerică dată de relația (IV.5).

Difracția Frauenhofer, care s-a considerat pînă aici, se aplică numai undelor plane de lumină paralelă, care vin de la o sursă aflată la infinit sau de la un sistem de lentile care face lumina paralelă (ca și în cazul difracției Frauenhofer).

Difuziunea pe particule moleculare sau coloide nu are loc în asemenea condiții. Rezolvarea acestui caz se face pe baza difracției Fresnel, prin unde sferice — caz care a fost tratat de R a y l e i g h și care l-a condus la stabilirea primelor relații generale ale fenomenului difuziunii luminii și a efectului Tyndall.

La tratarea acestui caz se împarte unda sferică cu centrul în Q, care acționează asupra unui punct P, într-o serie de zone circulare cu centrul în P, numite *zonele lui Fresnel* (fig. IV. 7). Zonele respective se construiesc cu raze crescătoare în progresie aritmetică, (r_1,... r_i) începînd din punctul P, și anume:

$$r_1 = OP \quad r_2 = OP + \frac{\lambda}{2} = OM_1 \ldots r_i = OP + i\,\frac{\lambda}{2} = OM_i\,.$$

Se dovedește, atunci, printr-un calcul elementar, că, datorită interferenței, acțiunea tuturor undelor Huygens care pornesc din punctele $M_1 \ldots M_i$ ale suprafeței de undă considerate, asupra punctului P, este egală (atunci cînd numărul acelor unde este foarte mare) cu jumătate din acțiunea pe care o produce prima undă $\left(\text{de raza } OP + \frac{\lambda}{2}\right)$.

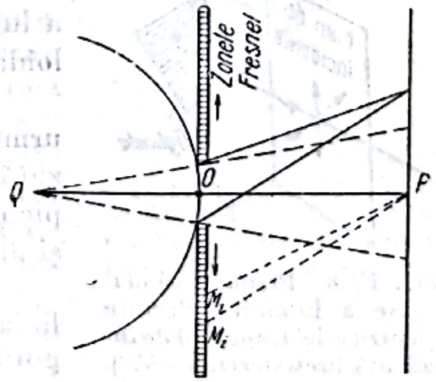


Fig. IV.7. Formarea zonelor Fresnel ale difracției undelor sferice la trecerea printr-o fantă dreaptă (dreptunghi).

Considerînd, în punctul O al zonelor Fresnel o deschidere (fantă), circulară de rază r, acțiunea unei oscilații care se propagă pe distanța $OP = p$ asupra punctului P, este dată de relația :

$$2 \sin (\pi\, r^2/2p\, \lambda),$$

din care se pot calcula defazajul și diferența de drum optic corespunzătoare.

Pentru acțiunea luminii care face un unghi θ cu direcția inițială de propagare (OP) asupra unui punct aflat la distanțele $OP = R$, se calculează în prealabil valorile funcției Bessel de ordinul întîi $I_1 (Z)$, ale parametrului :

$$Z = \frac{2\pi r \sin 0}{\lambda}$$

și se găsește pentru intensitatea I a luminii, în punctul R :

$$I = I_0 (\pi\, r^2/\lambda\, R)\, [2I_1 (Z)/Z]^2, \qquad \text{(IV.10)}$$

unde I_0 este intensitatea luminii incidente normale pe fanta circulară considerată (de rază r).

Acest rezultat a fost aplicat la calculul razei particulelor mici de ceață (picături) care produc cunoscutul efect „corona" al difracției luminii soarelui sau a lunii, atunci cînd picăturile respective sînt de aceeași mărime (monodisperse).

Young a construit și un aparat de măsură a mărimii particulelor dispersate, bazat pe efectul corona și numit *eriometru*. Eriometrul Young este format dintr-o placă circulară cu o fantă centrală cu diametrul $d = 0{,}5$ mm, înconjurată de o serie de alte perforații mai mici, situate la distanțe egale pe un cerc concentric cu fanta precedentă, de rază $r = 1{,}25$ cm. O sursă de lumină privită de partea opusă eriometrului dă naștere unui cerc (unei coroane) care se suprapune peste cercul precedent, prin apropierea sau depărtarea materialului prin care se fac observațiile. Distanța respectivă fiind invers proporțională cu diametrul cercului, și acesta invers proporțional cu diametrul particulelor, se află acest diametru din distanța de mai sus. Diametrul picăturilor de ceață care produc efectul corona al soarelui a fost găsit de Young, pe această cale, de circa 0,025 mm.

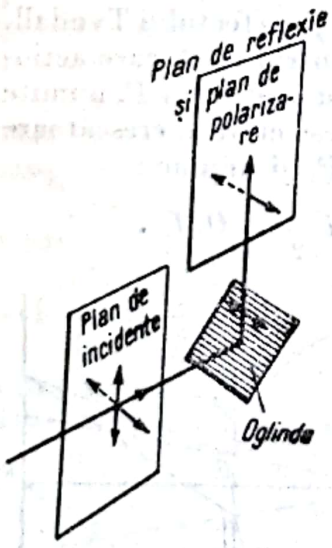


Fig. IV.8. Planul de polarizare a luminii reflectate (pentru sticlă, unghiul de incidență brewsteriană = 57°).

d. **Polarizarea luminii.** Fenomenul prin care perturbațiile electromagnetice luminoase se propagă numai într-un anumit plan, numit fenomen de polarizare a luminii, are o importanță deosebită în chimia coloidală.

Lumina poate fi polarizată prin *reflexie* (fig. IV.8) urmînd legea lui Brewster (raza reflectată este polarizată total atunci cînd unghiul de incidență este complementar cu unghiul de refracție), sau prin *refracție* și *dublă refracție*, cu ajutorul cristalelor și al nicolilor.

Lumina polarizată poate fi lumină polarizată liniar (cînd oscilațiile sale se desfășoară după o singură direcție rectilinie, perpendiculară pe direcția de

propagare)[1] și lumină polarizată eliptic și circular, cînd oscilațiile se produc după două direcții perpendiculare și se pot compune în planul de vibrație, rezultanta lor descriind o elipsă sau un cerc. Lumina polarizată circular are proprietatea de a nu-și varia intensitatea prin rotirea planului de vibrații, cu ajutorul unui nicol „analizor" $\left(I = \frac{I_0}{2}\right)$.

Lumina polarizată, circular sau eliptic, se obține prin trecerea luminii polarizate liniar prin plăci cristaline tăiate paralel cu axa lor principală (v. fig. IV. 9).

Deosebirea dintre lumina naturală și lumina polarizată în unul din cele trei moduri de mai sus se face cu ajutorul *lamei sfert de undă* sau cu ajutorul *compensatorului Babinet*, (după ce s-a trecut în prealabil printr-un polarizor).

Dacă intensitatea luminii analizate astfel nu variază, lumina studiată este naturală; dacă variază cu extincție, este polarizată.

Radiațiile rezultate la trecerea luminii polarizate printr-o lamă birefringentă sînt coerente (sincrone) și pot să interfereze vizibil (radiațiile provenite din lumină nepolarizată nu au, evident, aceeași proprietate).

Interferența radiațiilor luminii albe polarizate[2], care au trecut printr-o lamă birefringentă, se poate realiza cu ajutorul unui al doilea polarizor (analizor) și dă naștere la colorații diferite după grosimea lamei și poziția analizorului — fenomenul numindu-se *polarizare cromatică*. Lamele prin care se produce polarizarea cromatică trebuie să fie cu atît mai subțiri cu cît sînt mai birefringente (de ex. 0,5 mm cuarț, 0,03 mm spat etc.).

Intensitatea culorii rezultate prin polarizarea cromatică cu ajutorul a doi nicoli încrucișați este maximă atunci cînd unghiul dintre nicoli este exact de 45° și poate servi la stabilirea secțiunii principale a acelor nicoli.

Cristalele birefringente, cu ajutorul cărora se studiază polarizarea luminii, pot fi *uniaxe* (cum sînt majoritatea cristalelor), sau *biaxe* (cum este topazul). În primul caz, direcțiile celor două raze se pot determina pe baza construcției geometrice a lui Huygens, utilizînd sistemul format dintr-o sferă înscrisă (sau exînscrisă) unui elipsoid de rotație. În cazul al doilea nu se pot determina prin construcția Huygens, cristalele biaxe avînd nu una, ci două direcții de monorefringență deosebite.

O lamă dintr-un cristal birefringent oarecare, tăiată paralel cu axa cristalului *1* (fig. IV. 9), dă naștere la două raze defazate pe aceeași direcție de propagare, fiind capabile de interferență (polarizare cromatică), atunci cînd lumina polarizată care străbate lama cade normal pe aceasta.

O lamă similară tăiată normal (*2*, fig. IV. 9), străbătută de o rază de lumină în condiții identice (tot sub incidență normală), se comportă ca o lamă de sticlă optică, fără nici o birefringență. O asemenea

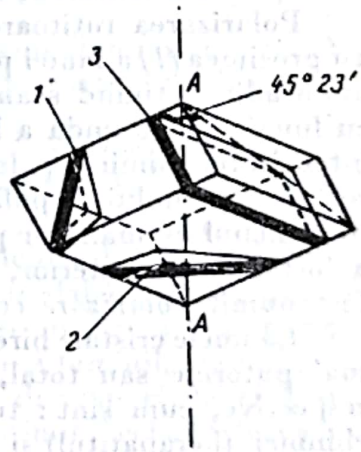


Fig. IV.9. Cele trei feluri de lame (secțiunile haşurate) care se pot obține dintr-un cristal birefrigerent.

[1] Uneori lumina polarizată liniar se denumește și lumină polarizată plan.
[2] Vezi nota 2 de la pag. 135.

lamă (normală) de *cuarț* dă naștere, în schimb, unui fenomen diferit atunci cînd lumina cade sub aceeași incidență (normală), numit *rotirea planului de polarizare* sau *polarizare rotitoare* (secțiunea 3 este o secțiune de clivaj paralelă cu două din fețele laterale ale prismei).

Rotirea planului de polarizare este datorită unei duble refracții circulare (descompunerii în două raze polarizate circular în sens opus), care se reface (se recompune) la ieșirea din cristal (sau din substanța optic „activă") după un alt plan de vibrație, rotit cu un unghi α (Fresnel), determinat astfel :

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda}(n_0 - n_e)\, d \qquad \text{(IV.11)}$$

unde $(n_0 - n_e)\, d$ este diferența de drum optic al celor două raze, n_0, n_e și d fiind, respectiv, indicii de refracție ai razei ordinare, extraordinare și diferența de drum geometric.

Rotirea planului de polarizare se poate datori asimetriei cristaline (ca în cazul cuarțului) sau unei asimetrii moleculare, cum este asimetria combinațiilor organice cu un atom de carbon asimetric (sau alte cauze de asimetrie).

Sensul devierii planului de polarizare este determinat de raportul vitezelor (al indicilor de refracție) celor două oscilații circulare.

Substanțele care rotesc planul de polarizare în sensul acelor unui ceasornic sînt *levogire*, iar celelalte sînt *dextrogire*.

Capacitatea de rotire a planului luminii polarizate de către diferite substanțe asimetrice, sau *activitatea optică* a acestora, se măsoară prin mărimea numită *rotație specifică* :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\rho} \text{ sau (la soluții) } [\alpha] = \frac{100\alpha}{l\,c}, \qquad \text{(IV.12)}$$

unde ρ este densitatea; l grosimea probei și c concentrația, în g/100 ml soluție.

Polarizarea rotitoare urmează legile lui Biot (1815) : ea este proporțională cu grosimea *(l)* a lamei polarizate, este aditivă (rotația mai multor lame se compune aditiv, ținînd seamă de sensul rotației fiecăreia) și invers proporțională cu lungimea de undă a luminii (monocromatice) incidente. Din această cauză, intensitatea luminii polarizate, naturale (lumina albă) variază cu unghiul de rotație a planului de polarizare, dînd naștere fenomenului de dispersie rotitoare (fenomenul asemănător pe care-l suferă lumina polarizată simplă, nerotită, care a fost amintit anterior, este diferit de acesta, fiind datorit interferenței, și a fost numit *polarizare cromatică*).

La unele cristale birefringente, una dintre razele refractate poate fi absorbită mai puternic sau total, producînd un efect de dicroism. Ca urmare, cristalele respective, cum sînt : turmalina, cuarțul, fumarina, unii derivați ioduraţi ai chininei (herapatitul) și ai aldehidei cinamice, sau ai unor complecși metalici (Co), se comportă ca și nicolii.

Cum, însă, tocmai substanțele în care absorbția (dicroismul) este mai puternică (de ex. herapatitul) nu se pot obține sub formă de cristale mari, se confecționează *polarizori sintetici* din suspensii de herapatit, orientate magnetic sau prin curgere (v. § 4) și întărite într-un gel (rășină) celulozic transparent (celofan), numiți în tehnică *polaroizi*.

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenul orientării suspensiilor şi coloizilor birefringenţi (asimetrici) prin curgere sau alt cîmp de forţe va fi expus la § 4.

Polaroizii permit studiul amănunţit al fenomenelor de orientare sub sarcină şi sînt folosiţi în toate aparatele moderne de fotoelasticitate (v. Cap. XI).

§ 3. EFECTUL TYNDALL. POLARIZAREA LUMINII ÎN SISTEMELE COLOIDE

a. **Generalităţi.** Efectul Tyndall sau difuziunea luminii de către particulele coloide ale solilor şi aerosolilor este fenomenul optic cel mai caracteristic şi mai general al coloizilor.

Difuziunea luminii, care la sistemele macro- şi microeterogene (suprafeţe rugoase, suspensii, ceaţă etc.) este un fenomen de reflexie simplă (v. § 1), capătă prin creşterea gradului de dispersie pînă la valoarea corespunzătoare sistemelor coloide un caracter deosebit, specific. Macroscopic, fenomenul se manifestă prin formarea unui con luminos (numit şi conul lui Tyndall) atunci cînd se trece un fascicul luminos printr-o soluţie coloidală privită pe un fond întunecat.

Particulele coloide avînd dimensiuni de acelaşi ordin de mărime ca lungimile de undă ale oscilaţiilor luminoase, dau naştere fenomenelor de difracţie şi interferenţă, care se produc totdeauna la trecerea luminii prin fante sau neregularităţi foarte mici (v. § 2). Din această cauză, lumina difuzată de particulele coloide este totdeauna polarizată în toate direcţiile, chiar dacă lumina incidentă este nepolarizată. Numai intensitatea luminii polarizate astfel variază, fiind, în general, maximă pentru un unghi de observaţie de 90°.

Difuziunea luminii de către solii de aur a fost observată prima dată de J. B. R i c h t e r (1802) şi, mai tîrziu, de M. F a r a d a y (1858), fiind reluată în studiu de J. T y n d a l l (1869), care a descoperit polarizarea luminii difuzate şi proprietatea luminii polarizate de a fi transmisă de coloizi numai în planul ei de polarizare.

Considerînd difuziunea un fenomen de reflexie, Tyndall nu a putut să explice, tocmai din această cauză, polarizarea continuă — pe toate direcţiile — şi nici absenţa unghiului de polarizare Brewster (v. § 2).

Explicaţia completă a fenomenului a fost dată pe baza fenomenelor de difracţie, de R a y l e i g h (J. Strutt, 1871), care a explicat în acelaşi mod şi culoarea albastră a cerului. Difuziunea luminii pe particulele gazelor şi lichidelor are loc, în principiu, la fel ca şi pe particulele coloide, dar intensitatea luminii difuzate de aceste sisteme, omogene, este mult mai slabă şi nu se poate observa decît în spaţii foarte mari, cum sînt atmosfera şi mările sau oceanele (culoarea mării se datoreşte şi unui fenomen de absorbţie a luminii, care completează difuziunea). Trecînd lumina printr-un amestec de vapori de HCl şi nitrit de butil la presiune joasă (rarefiat), Tyndall a obţinut acelaşi efect cu acest „cer albastru artificial" ca şi efectul cerului albastru natural.

Transmiterea luminii numai pe direcţia planului de polarizare se explică, în teoria lui Rayleigh, ca şi difuziunea, prin antrenarea particulelor coloide sau a moleculelor în aceeaşi mişcare de vibraţie ca şi a luminii incidente.

Cînd perioadele vibraţiilor (sau lungimile de undă corespunzătoare) sînt lungi, particulele printre care se propagă lumina rămîn imobile, cum rămîne şi un dop de plută pe valurile apei.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd perioadele vibraţiilor sînt, însă, foarte scurte, vibraţiile antrenează şi particulele întîlnite în cale (fig. IV. 10), dar numai pe o singură direcţie, nu în toate direcţiile, ca în cazul reflexiei pe o suprafaţă mai mare.

Dacă vibraţiile respective au loc într-un singur plan (fiind polarizate), mişcarea lor, transmisă de particulele înconjurătoare, se transmite şi ca numai în planul respectiv, deşi planul de vibraţie a luminii este normal pe aceeaşi direcţie (v. figura).

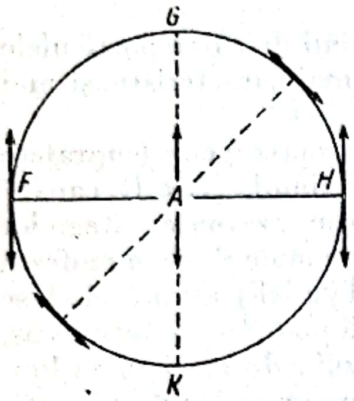


Fig. IV.10. Direcţia de propagare a luminii difuzate de o particulă coloidă A sau de o moleculă mai mică decît lungimea de undă a oscilaţiei luminoase care se propagă în planul figurii după direcţiile indicate prin săgeţile F şi H (după Rayleigh).

De aceea, această comportare este considerată şi ca una dintre experienţele doveditoare ale teoriei lui Fresnel asupra modului de oscilaţie, transversal, al luminii.

Difuziunea mai intensă a radiaţiilor cu lungimi mici de undă (albastru-violet) se datoreşte faptului că intensitatea luminii variază — după cum a stabilit Rayleigh — invers proporţional cu puterea a patra a lungimii de undă.

Întrucît intensitatea luminii este invers proporţională cu pătratul distanţei (r^2), conform relaţiei (III. 1) din Anexă şi direct proporţională cu pătratul amplitudinii A [relaţia (III. 9) din Anexă] — , aceasta fiind, la rîndul ei, cu atît mai mare, conform mecanismului de transmitere descris mai sus, cu cît dimensiunile (volumul V) particulei care transmite mişcarea sînt mai mari, se obţine :

$$I = \frac{KA_0^2 \cdot V^2}{r^2}$$

dar intensitatea luminoasă are, conform relaţiilor (III. 1) şi (III. 8) din Anexă dimensiunile pătratului amplitudinii (flux de energie) sau, în general, dimensiunile unei suprafeţe (cm^2). În consecinţă, K din ultima relaţie trebuie să aibă dimensiunile L^{-4} (cm^{-4}) şi singura lungime cu care I poate fi invers proporţional este lungimea de undă a luminii λ. Ultima relaţie se scrie, atunci, pe baza acestor consideraţii dimensionale:

$$I = \frac{K' A_0^2 V^2}{r^2 \lambda^4} \qquad \text{(IV.13)}$$

unde K' este acum un număr fără dimensiuni.

Studiul difuziunii luminii permite să se tragă concluzii foarte preţioase în ce priveşte : natura, mărimea, numărul şi forma particulelor care produc difuziunea. Cum rezultă şi din relaţia (IV. 13), intensitatea luminii difuzate creşte enorm cu dimensiunea particulelor (o singură particulă, cu diametrul de 10 ori mai mare, difuzează aceeaşi cantitate de lumină pe care o difuzează 10^6 particule mai mici).

Pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice de mai sus, ale particulelor coloide, este necesar să se determine intensitatea luminii transmise

(sub un unghi de observație = 0) și aceea a luminii difuzate după diferite unghiuri (pînă la 90°).

Lumina difuzată în sistemele coloide find retransmisă de particulele acestora, ea conține totdeauna o cantitate de energie mai mică (restul fiind reținut prin absorbție conservativă; v. § 1) și sistemele prezintă, ca urmare, o anumită turbiditate. Valoarea acestei turbidități se determină, conform teoriei lui Rayleigh (vezi mai jos), din intensitatea luminii incidente și a celei difuzate. Concomitent cu intensitatea, la lumina difuzată se măsoară gradul de polarizare (raportul dintre intensitatea părții polarizate și nepolarizate, sau totale) și compoziția spectrală (lungimea de undă) întrucît, conform celor arătate, lumina difuzată este polarizată și difractată în mod diferit pentru fiecare lungime de undă în parte.

Una dintre consecințele importante ale studiului difuziunii luminii a fost descoperirea *efectului Raman* (difuziunea combinată a luminii) al sistemelor moleculare.

Sistemele moleculare (omogene) mai prezintă, de asemenea, și alte fenomene asemănătoare, cum sînt: opalescența, fluorescența ș.a.

În fenomenele de *fluorescență* și efect Raman, particulele nu se mai comportă, însă, numai ca simple medii de transmisie a luminii incidente, ci devin ele însele surse de lumină, cu o frecvență diferită de aceea a luminii incidente.

În lumina difuzată prin efect Raman apar radiații suplimentare (sateliți), iar lumina de fluorescență are totdeauna o culoare diferită de a luminii incidente (caracteristică substanței fluorescente) și nu este polarizată — chiar atunci cînd lumina incidentă este polarizată.

Fenomenul de *opalescență*, deși principial este cel mai apropiat de efectul Tyndall, este caracteristic numai sistemelor moleculare, și particulele pe care are loc difuziunea, în acest caz, sînt îngrămădirile de molecule rezultate prin fluctuațiile densității sau concentrației.

Deși opalescența este greu de deosebit de „turbiditatea" coloizilor (mai ales atunci cînd aceste fenomene se produc simultan), ea poate fi deosebită de turbiditate prin studiul variației intensității cu gradul de dispersie (fig. IV. 11). Maximumul intensității de opalescență apare, cum se vede și în fig. IV. 11, la un grad de dispersie cu totul diferit de maximumul turbidității.

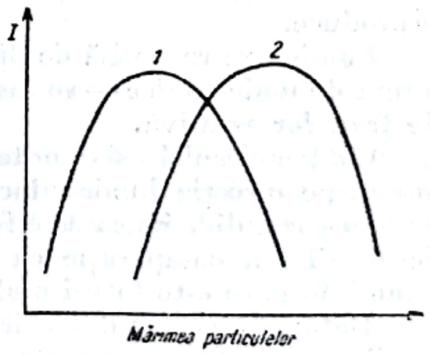


Fig. IV.11. Variația intensității luminii difuzate în sistemele moleculare (opalescență) curba *1* și coloide (turbiditate) curba 2, cu mărimea particulelor.

Opalescența crește foarte mult cu temperatura, fiind maximă la temperatura critică, cînd fenomenul este vizibil și cu ochii liberi (opalescența critică).

Ca exemplu în tabela IV. 1 se prezintă variația intensității luminii difuzate pe benzenul pur la diferite temperaturi, în comparație cu intensitatea la temperatura normală $I_{20°C} = 1{,}00$).

În tabela IV. 2 se prezintă valorile relative ale aceleiași intensități la mai multe lichide în stare perfect pură.

TABELA IV.1

Intensitatea relativă a luminii difuzate de benzenul pur, între 20 și 288 °C (T_{cr})

t °C	20	100	200	250	260	270	280	288
I_{rel}	1,00	1,33	2,4	6,0	10,7	19,4	62,0	

TABELA IV.2

Intensitatea relativă a luminii difuzate prin diferite lichide pure, la temperatura normală

Lichidul	I_{rel}	Lichidul	I_{rel}	Lichidul	I_{rel}
H_2O	0,068	C_4H_9OH	0,280	$C_6H_4(CH_3)_2$	1,260
CH_3OH	0,191	$C_5H_{11}OH$	0,298	C_6H_5Cl	1,460
C_2H_5OH	0,200	C_6H_6	1,000		
C_3H_7OH	0,260	$C_6H_5CH_3$	1,140		

În tabela IV. 3 sînt date (după H. Mark, 1948) turbiditățile[1]) diferitelor sisteme coloide și moleculare (v. și fig. IV. 2) unde s-a reprezentat variația intensității difuziunii solilor de aur la diferite grade de dispersie și lungimi de undă).

TABELA IV.3

Ordinul de mărime al turbidității unor sisteme moleculare și coloide la aceeași concentrație gravimetrică (1%)

Sistemul	Cristale ideale	Gaze ideale	Lichide pure	Soluții micromoleculare	Soluții de polimeri înalți	Latex de cauciuc	Lapte
Turbiditatea	0	10^{-7}	10^{-5}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-1}	10

b. Teoriile efectului Tyndall și ale fenomenului general de difuziune. După cum se vede în tabela precedentă (IV. 3), difuziunea luminii variază foarte mult, nu numai cu gradul de dispersie, dar și cu starea de agregare a sistemelor în care se produce.

Lumina retransmisă de diferite centre de difuziune ale unui sistem — sub formă de unde sferice — se însumează din amplitudinile acestor unde în funcție de faza lor relativă.

Cînd moleculele sînt ordonate, ca în cristale, amplitudinile se însumează numai pe direcția luminii incidente, în care difuziunea este zero.

În gaze, difuziunea este foarte mică, fiind un efect rezidual al fluctuației densității. În comparație cu difuziunea lichidelor și a solidelor, difuziunea luminii în gaze este totuși mult mai mare și poate fi studiată direct.

Datorită acestor deosebiri, calitative și cantitative, dintre difuziunea luminii în diferite sisteme, nu se poate da o interpretare generală a difuziunii

[1]) În unele manuale nu se face deosebire între termenii „opalescență" și „turbiditate". Întrucît aceste efecte pot avea loc, ca mai sus, în sisteme și condiții cu totul diferite, utilizarea termenilor respectivi fără distincție poate da loc la confuzii.

Scanned with OKEN Scanner

luminii în toate sistemele, teoriile difuziunii fiind diferite după sistemul în care se produc : gaze, lichide, cristale, soluții, coloizi etc.

Se pot deosebi, în general, trei teorii mai importante ale difuziunii luminii : 1) teoria mecanică sau a mediului elastic (Rayleigh), 2) teoria electromagnetică (Mie, Gans ș.a.) și 3) teoria fluctuațiilor (Einstein-Smoluchowski).

Întrucît toate teoriile au la bază fenomenul difracției, calculele respective sînt dificile și laborioase, necesitînd aproape întotdeauna efectuarea unor aproximații foarte mari. De aceea, teoriile menționate nu vor fi expuse decît foarte pe scurt, în cele ce urmează arătîndu-se numai bazele calculului respectiv și concluziile (relațiile matematice) mai importante în practică.

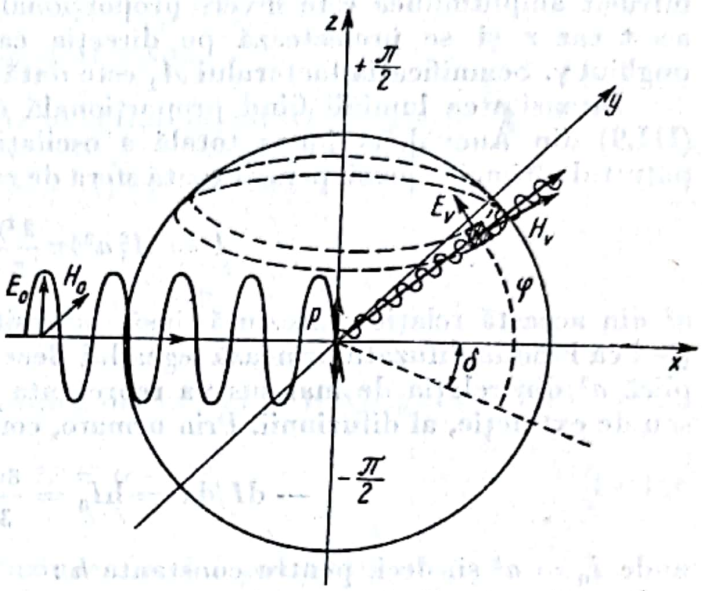


Fig. IV.12. Transmiterea oscilațiilor luminii incidente de către o particulă (coloidă sau moleculară) P și direcțiile (vectorii) componentelor (vectorul electric E și magnetic H).

1. În toate teoriile difuziunii luminii se consideră acțiunea luminii incidente asupra unor particule capabile să transmită mișcarea respectivă sub forma luminii difuzate, ținînd seamă de difracția luminii de către particula respectivă și integrînd acțiunea rezultantă pentru toate particulele aflate într-o unitate de volum a unei sfere din jurul particulei considerate (fig. IV. 12). În prima sa demonstrație (pe baza teoriei mediului elastic), Rayleigh a calculat coeficientul de absorbție (vezi mai jos „coeficientul Rayleigh") din densitățile optice (D) ale mediului și particulei, densități care sînt legate de indicii de refracție n — în cazul unor particule independente, sferice, izotrope —, de volumul V și de numărul N de particule din 1 cm³, prin relația :

$$\frac{NV(D'-D)}{2D} = n - n_0 \qquad \text{(IV.14)}$$

Se poate deduce, însă, aceeași relație a difuziunii dedusă de Rayleigh, și prin considerații mai generale, valabile pentru toate teoriile luminii (Schuster, 1920), în modul următor. Fie ecuația amplitudinii oscilațiilor armonice ale undei incidente :

$$z = a \cos(\omega t - Kx),$$

unde z este elongația ; a — amplitudinea ; ωt — faza mișcării (ω fiind pulsația și t — timpul) ; Kx este faza inițială la $t = 0$ (K fiind numărul de undă și x — spațiul de propagare a undei).

Acțiunea acestei oscilații asupra unui punct P de pe suprafața particulei de rază r, care face unghiul γ cu direcția razei incidente, este :

$$z_1 = \frac{A_1\, a \cos\,(\omega\, t - Kr) \sin\gamma}{r}$$

întrucît amplitudinea este invers proporțională cu distanța de propagare, în acest caz r și se proiectează pe direcția care face cu direcția incidentei unghiul γ. Semnificația factorului A_1 este dată mai jos.

Intensitatea luminii fiind proporțională cu pătratul amplitudinii [relația (III.9) din Anexă], acțiunea totală a oscilației considerate se află integrînd pătratul ultimei expresii pentru toată sfera de rază r, adică :

$$I = A_1^2 a^2 4\pi \frac{2}{3}^{1)};$$

a^2 din această relație reprezintă, însă, intensitatea luminii incidente și, admițînd că lumina difuzată urmează legea lui Beer (IV.3), factorul cu care se multiplică a^2 din relația de mai sus va reprezenta tocmai coeficientul de absorbție sau de extincție, al difuziunii. Prin urmare, conform legii lui Beer :

$$-\,\mathrm{d}I/\mathrm{d}x = \mathrm{h}I_0 = \frac{8\pi}{3} A_1^2 a^2,$$

unde $I_0 = a^2$ și, deci, pentru constanta h :

$$h = \frac{8\pi}{3}\, A_1^2 = h_0$$

sau, pentru N molecule (considerînd acțiunea asupra acestora aditivă) :

$$h = \frac{8\pi}{3} A_1^2 N. \qquad \text{(IV.15)}$$

Valoarea A_1 din relațiile de mai sus se poate deduce din amplitudinea oscilației rezultate prin difracția aceluiași fascicul incident, dată de calculul lui F r e s n e l, amintit la fenomenele de difracție. După cum s-a arătat în acel loc (§ 2 c), acțiunea rezultantă a tuturor zonelor Fresnel produse de o fantă (neregularitate) foarte mică (în cazul unui număr de unde foarte mare) este egală cu jumătate din efectul produs de prima zonă (circulară) Fresnel. Suprafața acestei zone fiind $\pi r\lambda$ (v. § 2 c), acțiunea infinitezimală pe direcția de propagare a oscilației (singura pe care se transmite difuziunea luminii polarizate liniar) a tuturor particulelor din volumul $\pi r\lambda \mathrm{d}x$ va fi :

$$z' = A_1 \sin\,(\omega t - Kr) a\lambda N \mathrm{d}x,$$

unde s-a multiplicat volumul $\pi r\lambda \mathrm{d}x$ și cu un factor $\frac{2}{\pi}$, spre a ține seamă numai de direcția de propagare (celelalte puncte ale zonei Fresnel, corespunzătoare direcțiilor diferite de direcția luminii incidente, nefiind eficace în acest caz).

---

1) deoarece : $\iint_0^{4\pi} \cos^2\gamma\; \mathrm{d}\gamma\; \mathrm{d}\gamma = 4\pi$ și $\overline{\sin^2\gamma} = \frac{2}{3}$.

Amplitudinea totală a oscilației rezultate prin difuziune și prin difracție va avea în acest caz valoarea :

$$Z = z_0 + z' = a \cos(\omega t - Kr) + A_1 a \sin(\omega t - Kr)\lambda N dx;$$

de aici rezultă că între lumina incidentă și lumina difuzată trebuie să existe o diferență de fază :

$$\Delta\varphi = A_1 \lambda N dx,$$

care se poate deduce și din variația indicelui de refracție ($n_0 = 1$). Fie :

$$\frac{2\pi}{\lambda} dx(n - 1) = A_1 \lambda N dx$$

sau

$$A_1^2 = \frac{4\pi^2 (n-1)^2}{N^2 \cdot \lambda^4},$$

care, înlocuită în relația coeficientului de difuziune Rayleigh h (IV.15), duce la relația generală :

$$h = \frac{32\pi^3 (n-1)^2}{3 N \lambda^4}, \qquad \text{(IV.16)}$$

stabilită și de Rayleigh pentru difuziunea luminii polarizate *liniar*.

Intensitatea luminii difuzate de unitatea de volum a mediului difuzant se află prin integrarea relației (IV.16) pe toată sfera [1]) și are valoarea :

$$I = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 N V^2 n_0^4}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2, \qquad \text{(IV.17)}$$

iar valoarea intensității luminii difuzate la o distanță x de particula considerată, care face cu direcția de vibrație a luminii incidente unghiul φ, este pentru lumina polarizată liniar :

$$I = I_0 \frac{9\pi^2 V^2 n_0^4}{\lambda^4 x^2} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 \sin^2\varphi. \qquad \text{(IV.18)}$$

Pentru a calcula și intensitatea luminii naturale (nepolarizate [2]) difuzate după o direcție care face unghiul θ cu direcția luminii incidente Rayleigh efectuează suma intensităților pe două direcții perpendiculare, cunoscînd, că, în acest caz, conform relației cosinușilor directori :

$$\cos^2\theta + \cos^2\varphi + \cos^2\psi = 1$$

---

[1]) Ținînd seama și de relația (IV. 14) în care s-a luat :

$$n - n_0 = \frac{3}{2} NV \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}.$$

[2]) Deoarece lumina de la orice sursă trece, înainte de a fi analizată, prin unul sau mai multe medii, ea conține întotdeauna o parte polarizată provenind din difuziune prin mediile respective. De aceea este mai corect a se numi lumină albă *lumină polarizată parțial*, decît lumină nepolarizată.

(ψ este unghiul față de cea de a treia axă), sau:

$$\sin^2\varphi + \sin^2\psi = 1 + \cos^2\theta,$$

cu ajutorul căreia ultima relație (IV.18) devine:

$$I_0 = \frac{9\ \pi^2 V^2}{2\ \lambda^4\ x^2}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2(1+\cos^2\theta), \qquad \text{(IV. 19)}$$

în care s-a considerat $n_0 = 1$ și s-a luat media celor două valori $(I_\psi + I_\varphi)$, în locul sumei simple (considerată eronat de Rayleigh)

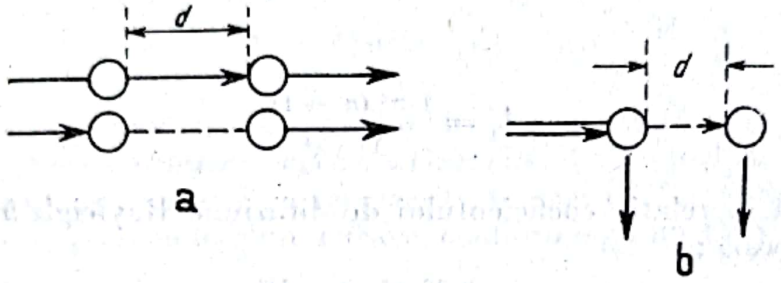


Fig. IV.13. Suprapunerea oscilațiilor luminii difuzate, transmise (*a*) și a luminii difuzate transversal (*b*) de două partide diferite. Intensitatea maximă se obține la lumina difuzată transversal, cînd drumul optic al razelor este diferit cu distanța *d* și dă naștere maximului de intensitate.

Din relația (IV.18) rezultă că intensitatea luminii difuzate este totdeauna maximă pe o direcție perpendiculară pe direcția de propagare a luminii incidente ($\sin\theta = 1$), așa cum s-a constatat și din experiență (v. și fig. IV. 13).

Rezultatele teoriei lui Rayleigh au fost supuse la numeroase verificări de către foarte mulți autori. Toate verificările au dus în mod concordant la concluzia că relațiile stabilite de Rayleigh sînt valabile numai la sistemele formate din particule sferice suficient de mici, în raport cu lungimea de undă a luminii $\left(\text{în general } < \frac{\lambda}{5}\right)$.

Pentru particule mai mari ($\approx \lambda$), C l a u s i u s a stabilit, încă din secolul trecut (1849), o formulă din care rezultă că intensitatea luminii difuzate este proporțională cu puterea a doua a lungimii de undă.

La particule și mai mari (suspensii), A n d r e e v (1931) a demonstrat că intensitatea crește nu cu volumul particulelor (V^2), ci cu suprafața acestora, fenomenul reducîndu-se, așa cum s-a prevăzut și teoretic, numai la o *reflexie*, pe suprafața respectivă.

Alte verificări și completări ale acestei teorii sînt date în continuare.

2. Teoria lui Rayleigh, redată schematic pînă acum, prevede numai comportările globale ale luminii difuzate, fără a permite să se distingă cantitativ partea polarizată a acesteia. De aceea, această teorie nu dă rezultate satisfăcătoare la sisteme cu particule coloide mai mari, asimetrice, sau conductoare (metalice).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru aceasta este necesar să se ia în considerație și componentele, electrice și magnetice, ale oscilațiilor luminoase.

Cunoscînd că orice oscilație armonică, ca aceea exprimată prin relația fundamentală (III. 7) din Anexă, se poate descompune în două oscilații de aceeași fază, pe direcții perpendiculare, și ținînd seamă de formulele de transformare a funcțiilor circulare în funcții exponențiale (E u l e r), intensitatea luminii poate fi determinată separat pentru lumina polarizată și nepolarizată; totodată s-a stabilit și teoretic raportul dintre aceste două intensități, în concordanță cu faptele exprimentale. Teoria permite, de asemenea, să se determine efectul de difuziune și la particule mai mari, sferice (M i e) sau asimetrice (G a n s, K r i s h n a n ș. a.).

Pentru a ajunge la aceste relații se consideră din nou o moleculă excitată de oscilațiile electromagnetice ale luminii, ca și în cazul precedent, cînd s-au considerat numai oscilațiile simple, elastice (fig. IV. 12). Intensitatea luminii difuzate de molecula considerată va fi, în acest caz, energia radiată de cîmpul electromagnetic al oscilației respective.

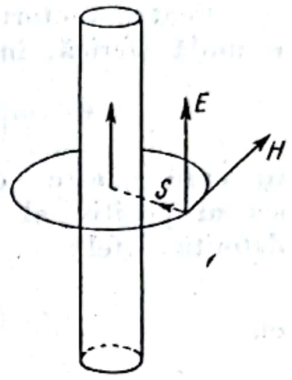


Fig. IV.14. Vectorul Umov-Poynting $\vec{S}$ și vectorii $\vec{E}$ și $\vec{H}$ ai unei oscilații electromagnetice.

Forma generală, vectorială, a acestei energii cunoscută sub numele de vectorul Umov-Poynting $\vec{S}$ este dată de relația:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \qquad \text{(IV.20)}$$

Vectorul Umov-Poynting (energia cîmpului electromagnetic) este orientat, după cum se vede în fig. IV. 14, normal pe planul celor doi vectori fundamentali $\vec{E}$ și $\vec{H}$.

Energia difuzată de molecula considerată va fi dată atunci de relația (IV.20), în care trebuie cunoscuți, însă, vectorii $\vec{E}$ și $\vec{H}$.

Valorile acestor vectori se pot deduce pe baza soluției date de H e r t z a ecuațiilor lui Maxwell.

După cum se știe, Hertz a calculat, în cazul unui oscilator dipolar, cu ajutorul unui vector auxiliar Z (*vectorul lui Hertz*) definit prin relațiile:[1])

$$E = \text{grad div } Z - (\varepsilon\mu/c^2)\ \ddot{Z}$$

$$H = (\varepsilon/c)\ \text{rot } \dot{Z},$$

următoarea ecuație generală de undă:

$$\nabla^2 Z = (\varepsilon\mu/c^2)\ \ddot{Z}, \qquad \text{(IV.21)}$$

în care c este legat de viteza de propagare a oscilației respective prin relația suplimentară:

$$v = c/\sqrt{\varepsilon\mu},$$

valabilă în cazul cînd oscilațiile se propagă în vid.

[1]) notații Newton.

În aceste relații c este viteza luminii, ε permitivitatea dielectrică, iar μ — permitivitatea magnetică.

Soluția lui Hertz a ecuațiilor Maxwell (IV. 21), cunoscută și sub numele de *ecuația telegrafică a dielectricilor*, permite să se calculeze imediat, în mod explicit, energia, și, deci, intensitatea luminii difuzate de dipolul molecular, oscilant, considerat la început.

Pentru vectorul electric și magnetic se obține valoarea comună (pentru o undă sferică, în vid):

$$\vec{H} = \vec{E} = \frac{\sin\theta}{c^2 r}\ddot{F}(t - r/c),$$

în care r este vectorul unitar al originii și θ este unghiul vectorului cu sensul pozitiv al axei Z (v. fig. IV. 14), și $F(t—rc)$ este o funcție auxiliară definită astfel:

$$F(t - rc) = F(t) - (r/c)\dot{F}(t)$$

cu

$$F(t) = \mathrm{e}\,l\cos 2\omega t$$

($\mathrm{e}\,l = \mu$ este momentul dipolar al oscilatorului).

Cu valorile de mai sus ale vectorilor $\vec{E}$ și $\vec{H}$ se obține, din relația (IV. 20), pentru intensitatea i a luminii difuzate de oscilator pe direcția θ (față de axa de coordonate Z):

$$i_\theta = |\bar{S}_\theta| = \frac{c}{4\pi} E_\theta \cdot H_\theta = \frac{c\ \omega^4}{4\pi\ r^2 c^4}\alpha^2 E_0^2 \cos^2\theta \cos^2\omega t$$

unde s-a înlocuit momentul dipolar $\mathrm{e}\,l$ cu polarizabilitatea ($\mathrm{e}\,l = \mu = \alpha E$) și E_0 este dat tot de relația (IV. 20):

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} E_0 \cdot H_0 = \frac{c}{4\pi} E_0^2,$$

I_0 fiind intensitatea oscilației excitatoare, cu care se obține, din nou:

$$i_\theta = \frac{I_0}{r^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \alpha^2 \cos^2\theta, \qquad \text{(IV.22)}$$

(α fiind polarizabilitatea) unde s-a considerat „media temporală" a mărimii $\overline{\cos^2\omega t} = \frac{1}{2}$, deoarece și vectorul Umov-Poynting, cu care s-a efectuat calculul de mai sus, reprezintă tot „o valoare instantanee a densității curentului de energie" (H. Hertz).

Din relația (IV. 22) rezultă că, atunci cînd $\theta = 0$, intensitatea luminii difuzate i_v pe direcția verticală față de planul axelor de coordonate xy, considerat ca plan orizontal este:

$$i_v = \frac{I_0}{r^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \alpha^2$$

și, pentru $\theta = \pi/2$, intensitatea pe direcție orizontală i_h este, $i_h = 0$, deci, pentru lumina incidentă, polarizată vertical, intensitatea luminii difuzate este

maximă în acelaşi plan şi egală cu zero în planul orizontal — lumina fiind difuzată în acelaşi plan în care oscilează lumina incidentă polarizată.

Din relaţia (IV. 22) se poate calcula şi energia luminoasă *transmisă* sau *absorbită* (conservativ) prin difuziune.

În acest scop se integrează relaţia (IV. 22) pe toată sfera de rază r în jurul oscilatorului considerat (molecula). Pentru N molecule se obţine relaţia :

$$\bar{S} = \frac{8}{3}\pi\, N I_0\, \alpha^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4$$

În acest caz, variaţia intensităţii luminoase (absorbţia) este :

$$-\mathrm{d}I = \bar{S}\,\mathrm{d}x$$

sau, înlocuind şi schimbînd termenii :

$$-\frac{\mathrm{d}I}{I} = \frac{8}{3}\pi \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \alpha^2 N\,\mathrm{d}x,$$

relaţie care are forma relaţiei lui Beer (IV. 3);

$$-\frac{\mathrm{d}I}{I} = k \cdot \mathrm{d}x$$

de unde rezultă pentru coeficientul k :

$$k = \tau = \frac{8}{3}\pi \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \alpha^2, \qquad \text{(IV.23)}$$

la fel ca şi în relaţia (IV. 16), în care în locul polarizabilităţii moleculare α apare o valoare corespunzătoare în funcţie de indicele de refracţie.

În relaţia (IV. 23), coeficientul de absorbţie al difuziunii τ sau „turbiditatea“ reprezintă coeficientul de atenuare a intensităţii luminii transmise $\frac{I}{I_0}$, pe aceeaşi direcţie cu direcţia de propagare a luminii incidente. Această valoare, care se determină experimental prin metode „turbidimetrice“, este foarte mică la concentraţii mici, iar la concentraţii mai mari se complică prin difuziune multiplă (difuziunea oscilaţiilor difuzate de o particulă pe alte particule înconjurătoare). De aceea, în practică, este preferabil să se măsoare, în locul raportului I/I_0, turbidimetric, raportul luminii difuzate, lateral (i/I_0), nefelometric. În acest caz se va ţine seamă că, pentru o direcţie de observaţie care face un unghi φ cu direcţia luminii incidente, amplitudinea luminii difuzate, a cărei intensitate este dată de relaţia (IV. 22), trebuie proiectată pe direcţia respectivă, de unde, ţinînd seamă de relaţia (IV.20) (Umov-Poynting), se obţine :

$$i_\varphi = i_v \cos^2\varphi,$$

unde s-a notat, ca şi mai sus, cu i_v intensitatea luminii polarizate vertical; tot astfel, în raport cu lumina polarizată orizontal rezultă :

$$i_\delta = i_h \cos^2\delta,$$

unde δ este unghiul pe care-l face direcţia considerată cu planul vertical (x, z).

Din valorile de mai sus se poate calcula acum intensitatea luminii difuzate, naturale (nepolarizate), care este alcătuită atît din lumina polarizată

Scanned with OKEN Scanner

vertical (într-un plan) cît și din lumină polarizată orizontal (în plan perpendicular). Se scrie, deci, pentru lumina incidentă:

$$I_0 = I_v + I_h$$

și, pentru lumina difuzată (lateral):

$$i_{\delta,\varphi} = i_\delta + i_\varphi$$

sau, înlocuind cu una dintre valorile date mai sus pentru i_δ și i_φ:

$$i_{\delta,\varphi} = i_v + i_h \cos^2\delta$$

sau:

$$i_{\delta,\varphi} = (i_h + i_v)\cos^2\varphi$$

se găsește, în locul relației (IV. 22), a luminii polarizate, următoarea relație generală a intensității luminii nepolarizate, difuzate după o direcție care face unghiurile φ și δ cu planul vertical și orizontal:

$$i_{\delta,\varphi} = \frac{I_0}{r^2} N\alpha^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 (1 + \cos^2\delta). \qquad \text{(IV. 24)}$$

Din această relație rezultă, ca și din relația lui Rayleigh (IV. 19), că lumina nepolarizată, cînd este difuzată lateral, este compusă totdeauna din două porțiuni: o parte care nu variază cu unghiul δ și o parte, polarizată, care variază cu acest unghi.

Pentru a reda mai complet acest lucru, Mie a construit o diagramă polară a intensității difuziunii după toate unghiurile plane cuprinse între 0 și 180°, numită și „indicatrice".

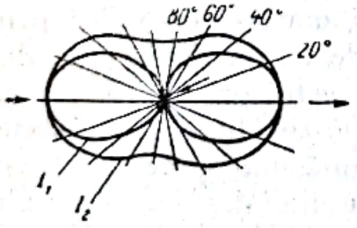


Fig. IV.15. Diagrama Mie a luminii difuzate, naturale, de către particule sferice, izotrope, foarte mici $\left(d < \frac{\lambda}{15}\right)$.

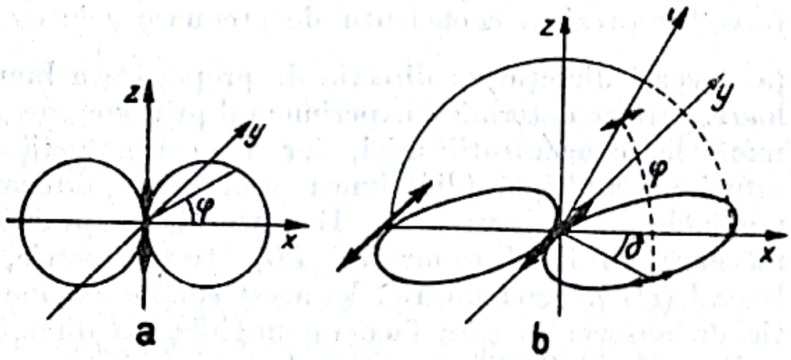


Fig. IV.16. Variația intensității luminii difuzate polarizate și nepolarizate în cele două plane principale: vertical (*a*) și orizontal (*b*) la particule sferice foarte mici.

În fig. IV. 15 sînt reprezentate indicatricea luminii nepolarizate I_1 cum și aceea a luminii totale I_2, care este, cum se vede, simetrică în raport cu o direcție care face un unghi de observație $\frac{\pi}{2}$ (normală) față de lumina incidentă. În fig. IV. 16 s-au reprezentat aceleași variații în spațiu, considerîndu-se cele două plane principale de vibrație și polarizare: vertical și orizontal.

Studiind aceste diagrame la sistemele cu grad de dispersie diferit, Mie a observat, pentru prima dată, că intensitatea luminii difuzate polarizate variază simetric față de direcția normală, ca în fig. IV. 15, numai la particulele mici, pînă la o anumită valoare critică a diametrului particulelor, de la care diagrama devine din ce în ce mai deviată față de axa de simetrie cu cît particulele sînt mai mari (fig. IV. 17).

Acest efect de deplasare a maximelor de polarizare a luminii difuzate prin efect Tyndall, cu mărimea particulelor, se numește *efectul Mie*.

Deplasarea distribuției intensității luminii difuzate, polarizate, cu creșterea diametrului particulelor, se datorește interferenței oscilațiilor emergente de pe aceași particulă care, la particule mai mari, devin coerente. Cu creșterea și mai mare a diametrului particulelor ($d > \lambda/6$) diagramele Mie se transformă și mai mult (v.fig. IV. 17, *c*), luînd o formă generală de rozetă, cu mai multe maxime și minime, dintre care un maxim se produce întotdeauna și pentru unghiul 0 (v. fig. IV. 17, *b* și *c*).

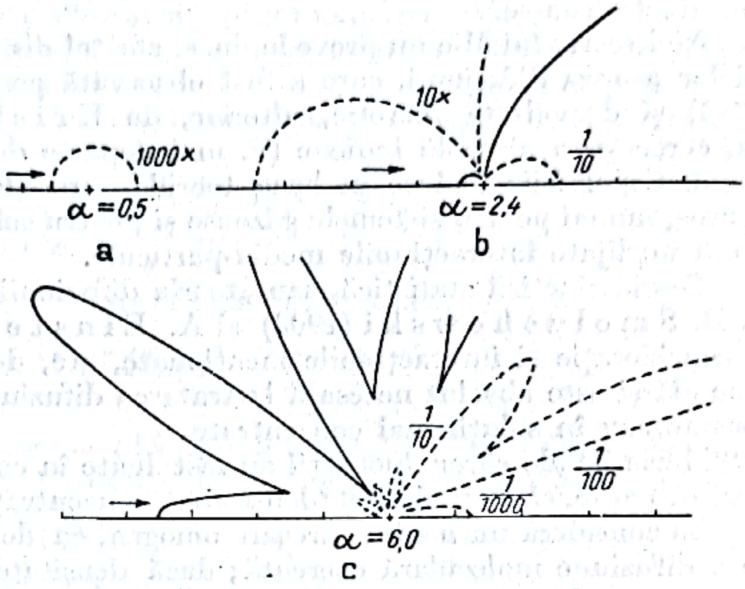


Fig. IV.17. Diagramele Mie ale particulelor sferice mici și mai mari pentru diferite valori ale factorului Mie: $\alpha = 2\pi r/\lambda$. Reprezentare parțială în domeniul 0—π.

a — particule mici; *b* — particule mijlocii; *c* — particule mari. Liniile întrerupte reprezintă aceleași diagrame la altă scară, indicată în dreptul fiecăreia.

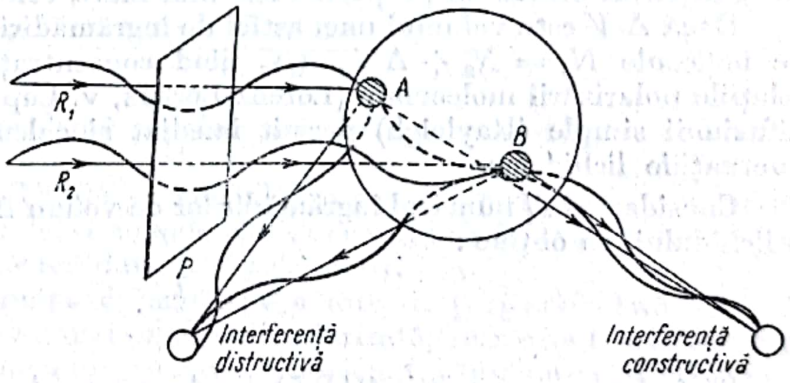


Fig. IV.18. Interferența razelor difuzate din două puncte diferite *A* și *B* ale aceleiași particule, la particule mai mari $\left(\alpha > \frac{\lambda}{6}\right)$.

Aceste maxime secundare se produc atunci cînd diferențele de drum optic ale radiațiilor difuzate, coerente, pot deveni multipli superiori de $\frac{\lambda}{2}$ $\left(\text{deci K}\,\frac{\lambda}{2}\right)$, cărora le corespund și interferențe de ordin superior (v. fig. IV. 18).

Teoria lui Mie permite, așadar, o interpretare a fenomenelor de interferență secundare ale luminii difuzate, dar numai pe baza diagramelor construite ca mai sus, din datele experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

În ecuațiile stabilite de Mie pe baza teoriei electromagnetice se ține seamă, în același timp, și de absorbția luminii, introducîndu-se, în locul indicelui de refracție simplu, *indicele de refracție complex*. La particulele mai mici se ține seamă, de asemenea, și de momentele induse magnetice, ceea ce complică și mai mult expresiile matematice care trebuie calculate, în consecință, numai cu mașini electronice.

Nici teoria lui Mie nu prevede, însă, efectul disimetriei (anizometria) particulelor asupra difuziunii, care a fost observată pentru prima dată de G a n s (1912) și dezvoltată teoretic, ulterior, de K r i s h n a n, R a m a n a t h a n ș.a. cercetători ai școlii indiene (v. mai departe depolarizarea).

3. Concluziile deduse în baza teoriilor precedente sînt valabile, în mod riguros, numai pentru sistemele gazoase și pentru soluțiile foarte diluate în care pot fi neglijate interacțiunile mediu-particule.

Teoria cinetică statistică, sau „teoria difuziunii pe fluctuații", propusă de M. B. S m o l u c h o w s k i (1908) și A. E i n s t e i n (1910), prin care se iau în considerație și interacțiunile menționate, are, de aceea, o valabilitate mai generală și este absolut necesară la tratarea difuziunii optice în sistemele condensate sau în soluții mai concentrate.

Mărimile ale căror fluctuații au fost luate în considerație, la început, prin această teorie, sînt: volumul (densitatea, concentrația) și constanta dielectrică.

Se consideră un mediu oarecare omogen, ca de exemplu masa unui lichid, cu o difuziune moleculară coerentă; dacă densitatea lichidului este aceeași în toate punctele sale, această difuziune este neglijabilă din cauza interferenței oscilațiilor difuzate pe fiecare moleculă în parte. Dacă, însă, numărul moleculelor (densitatea) variază în urma fluctuațiilor termice, o parte din oscilațiile difuzate nu se vor anula și difuziunea va avea o valoare determinată, apreciabilă, ca și în cazul difuziunii pe particulele mai mari, coloide.

Dacă ΔV este volumul unei astfel de îngrămădiri moleculare cu un număr de molecule $N_1 = N_0 + \Delta N_0$, (N_0 fiind concentrația medie a sistemului), relațiile polarizării moleculare (Lorenz-Lorenz, v. Cap. V și § 1 anterior) și ale difuziunii simple (Rayleigh) permit imediat și calculul acestei difuziuni, pe fluctuațiile lichidelor.

Considerînd N numărul îngrămădirilor de volum ΔV pe unitatea de volum a lichidului, se obține:

$$N = \frac{1}{\Delta V}. \qquad \text{(IV.25)}$$

Ținînd seamă că relația (III. 5) din Anexă a polarizării moleculare, se poate scrie, cînd ε (permitivitatea particulei) diferă foarte puțin de ε_0 (permitivitatea mediului), sub forma mai simplă:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\,\varepsilon_0} = \frac{\Delta\varepsilon}{3\,\varepsilon_0} = \frac{4}{3}\pi N \alpha$$

Introducînd aici valoarea lui N din relația (IV. 25) se obține:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{3\,\varepsilon_0} = \frac{4}{3}\pi\alpha\frac{1}{\Delta V}$$

şi deci :

$$\alpha^2 = \left(\frac{\Delta V}{4\pi}\right)^2 \frac{(\overline{\Delta\varepsilon})^2}{\varepsilon_0^2}$$

unde $(\overline{\Delta\varepsilon})^2$ reprezintă tocmai fluctuaţia medie pătratică a constantei dielectrice. Aceasta fiind legată de polarizabilitatea α prin relaţia de mai sus, şi α fiind legat de amplitudinea oscilaţiilor difuzate, conform relaţiilor stabilite prin teoria electromagnetică, se ajunge, pe baza legii Boltzmann a probabilităţii stărilor statistice [relaţia (II. 29) din Anexă], la următoarea ecuaţie a coeficientului de difuziunea h stabilită de Einstein :

$$h = \frac{1}{6\pi}\frac{RT}{N}\cdot\frac{V(\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}V)^2}{\mathrm{d}^2F/\mathrm{d}V^2}\cdot\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \qquad \text{(IV.26a)}$$

care, în cazul gazelor perfecte poate fi scrisă sub forma :

$$h = \frac{8kT\beta(n^2-1)^2(n^2+2)^2\pi^3}{27\lambda^4 V^2} \qquad \text{(IV.26b)}$$

unde β (compresibilitatea) este $-(\mathrm{d}V/\mathrm{d}p)/V$ (celelalte notaţii fiind cele cunoscute), iar V (volumul gazului) este dat de ecuaţia termodinamică (van't Hoff) :

$$\mathrm{d}^2F/\mathrm{d}V^2 = -\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$$

şi ε pe baza ecuaţiei Maxwell (III. 4) din Anexă este :

$$\varepsilon = n^2 \qquad \text{(IV.27)}$$

Relaţia de mai sus este dată, uneori, şi sub forma :

$$I/I_0 = \frac{\pi^2 kT\beta(n^2-1)^2(n^2+2)^2}{18\lambda^4 r^2}, \qquad \text{(IV.28)}$$

valabilă pentru lumină incidentă nepolarizată, difuzată la distanţa r de centrul (particula) de difuziune.

Relaţia lui Einstein (IV. 26 a), valabilă, în general, pentru toate sistemele omogene, gazoase sau lichide, se completează, în cazul lichidelor şi al amestecurilor concentrate, cu un factor datorit *depolarizării*.

În aceste sisteme lumina difuzată pe o direcţie perpendiculară faţă de direcţia luminii incidente nu mai este total polarizată, cum cere teoria lui Einstein, din cauza anizotropiei moleculare. Fenomenul a fost numit *depolarizare*. Pentru a ţine seamă de acest efect, o primă corecţie se poate introduce, în ultima relaţie, sub forma unui factor (Cabannes), egal cu :

$$\frac{6+6\rho_d}{6-7\rho_d}, \qquad \text{(IV.29)}$$

unde ρ_d, factorul de depolarizare, reprezintă raportul intensităţilor luminii difuzate pe două direcţii perpendiculare (O_x şi O_z), adică :

$$\rho_d = \frac{I_{Ox}}{I_{Oz}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin calcul, factorul de depolarizare se poate deduce înlocuind polarizarea optică $\vec{p}$:

$$\vec{p} = \alpha \vec{F},$$

(F fiind intensitatea cîmpului inductor al luminii) printr-un tensor (vector invariant generalizat), în care se ține seamă de valorile polarizabilității α, după toate cele trei axe de coordonate ale triedrului de referință al moleculelor. Calculul, în general simplu, dar foarte lung și laborios (v. B h a g a v a n t a m, 1942), duce la relații care se pot aproxima, cum este relația (IV. 30) de mai jos.

În mod cu totul general, atunci cînd sistemul este anizotrop, la fluctuațiile de volum (densitate) se suprapun și cele ale orientării și anizotropiei, pe baza cărora se pot deduce alte relații care, în cazul dispariției anizotropiei, se reduc din nou la relațiile anterioare.

C a b a n n e s (1920) și mai tîrziu R o c a r d (1928) au propus pentru factorul Rayleigh ($\Re = I/I_0$[1]) următoarea relație generală:

$$\Re = \Re_1 + \Re_2 + \Re_3 + \Re_4,$$

prin care factorul de difuziune a fost descompus în patru termeni, reprezentînd, respectiv, *difuziunea simplă:* $[\Re_1 = \pi^2 6kT\beta(n^2 - 1)^2/2\lambda^4]$; *difuziunea anizotropă* $[\Re_2 = \Re_1 \cdot 13\rho_d/(6 - 7\rho_d)]$; *difuziunea prin eterogenități intermoleculare* $[\Re_3 = 0{,}05 \cdot 213\Re_1/(n^2 + 2)^2]$ și *difuziunea prin anizotropiile intermoleculare* $[\Re_4 = 0{,}8\Re_2/(n^2 + 2)^2]$.

Factorul $\Re$ total poate fi redat printr-o formulă aproximativă generală, cum este relația: [2])

$$\Re = (\pi^2/2N\lambda^4) \cdot V_M(\varepsilon - 1)^2 [RT\beta/V_M + 13\rho_d/(6 - 7\rho_d)], \qquad \text{(IV.30)}$$

în care este suficient să se considere:

$$\rho_d = 0{,}32 [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]^2.$$

Anizotropia modifică, pe lîngă polarizare (depolarizarea de anizotropie, de mai sus) și culoarea solilor, cum este cazul solului de aur menționat înainte etc. Completările aduse de G a n s calculelor lui Mie (prin introducerea termenului magnetic al inducției) nu au putut să explice acest fenomen — chiar luîndu-se în considerație și termenii superiori ai seriilor lui Mie.

Acțiunea anizotropiei (și a depolarizării) asupra absorbției luminii (culorii) a fost explicată mai tîrziu de K r i ș n a n (1934), prin descoperirea efectului cu același nume (*efectul Krișnan*). Teoria lui Krișnan, care nu poate fi expusă detaliat în acest loc, prevede o relație generală între componentele luminii polarizate, difuzată perpendicular pe direcția incidentă (fig. IV.19).

---

[1]) La distanța $r = 1$

[2]) Pentru lumina difuzată de un volum $V = 1$ la distanța $r = 1$. În general, „factorul $\Re$" este

$$\Re = \frac{i}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V}.$$

Descompunînd lumina polarizată plan (V sau H) în doi vectori perpendiculari, notaţi, de asemenea cu indicii h şi v, conform teoremei reciprocităţii depolarizării (Rayleigh), rezultă

$$H_v = V_h,$$

dar Krişnan a arătat că :

$$H_h \neq V_h.$$

Din valorile experimentale ale depolarizărilor (ρd_h, ρd_v şi ρc_u) care s-au determinat la foarte mulţi soli (Au, Ag, Pt, Cu, Sc, Te) se pot obţine indicaţii preţioase în ce priveşte şi forma sau disimetria particulelor (v. Cap. II).

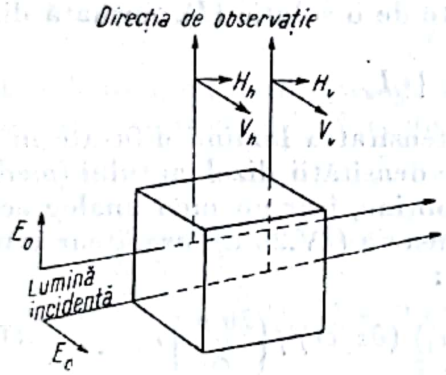


Fig. IV.19. Efectul Krişnan la difuziunea luminii polarizate printr-un sol : $\rho d_h = V_h / H_h \neq 1$.

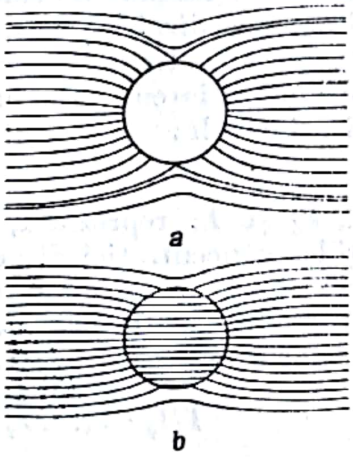


Fig. IV.20. Devierea liniilor de forţă ale unui cîmp electric : *a* — în prezenţa unei particule metalice ; *b* — într-un dielectric.

Relaţiile şi concluziile trase pînă aici, pe baza teoriei fluctuaţiilor, sînt valabile numai pentru dielectrici.

În cazul particulelor metalice, momentul indus de cîmpul electromagnetic al luminii pe baza căruia s-a calculat difuziunea, are, în urma devierii liniilor de forţă ale cîmpului inductor, o valoare cu totul diferită de valoarea corespunzătoare particulelor neconductoare dielectrice (fig. IV.20).

În acest caz, scalarul corespunzător vectorului Umov-Poynting S are, valoarea generală :

$$S = S_0(24\pi^3/\lambda^4)V^2[(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]^2, \qquad \text{(IV.31)}$$

care, în cazul particulelor coloide, metalice, trebuie corectată, ţinînd seamă şi de alţi factori.

Lumina naturală, nepolarizată, este polarizată total pe o direcţie perpendiculară, la trecerea prin soli metalici, indiferent de dimensiunea particulelor solului.

Absorbţia luminii în soli metalici fiind parţial consumptivă, are şi un al doilea maxim „de reflexie", într-un alt domeniu al spectrului. Cînd particulele sînt mai mari, acest maxim de reflexie al absorbţiei are o valoare mai mare şi

solii, cum sînt solii de aur, au o culoare diferită (în cazul aurului, maximul de reflexie fiind în portocaliu, solii apar colorați în culoarea albastră, cunoscută). În același timp cu absorbția, solii metalici au și o dispersie (a indicelui de refracție) mai puternică, radiațiile cele mai refractate fiind cele din domeniul roșu al spectrului.

§ 4. APLICAȚIILE EFECTULUI TYNDALL

a. **Difuziunea luminii în soluții coloide.** Rezultatele obținute pe baza teoriei fluctuațiilor amintite anterior au cele mai importante aplicații la difuziunea luminii în soluții simple și coloide.

Difuziunea luminii în soluții, chiar diluate, este influențată, de obicei, și de difuziunea dizolvantului, de fluctuațiile de densitate cum și de celelalte fluctuații ale anizotropiei și orientării.

Considerînd intensitatea luminii difuzate de o soluție (I), formată din trei termeni principali :

$$I = I_c + I_d + I_a$$

unde I_c, I_d și I_a reprezintă, respectiv, intensitatea luminii difuzate în urma fluctuațiilor concentrației dispersoidului, ale densității dizolvantului (mediului) și în urma fluctuațiilor de anizotropie, se obține, într-un mod analog celui în care s-a stabilit relația precedentă a lui Einstein (IV.26 a), următoarea relație stabilită tot de Einstein pentru amestecuri :

$$I/I_0 = (\pi^2 M_2/2\mathrm{N}r^2\lambda^4)\ (1/m_1)\ (\partial\varepsilon/\partial c)^2/\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial c}\right), \qquad \text{(IV.32)}$$

unde m_1 este masa dizolvantului din unitatea de volum, dată de relația :

$$m_1 = m_2/c$$

(m_2 este masa dizolvatului de masă moleculară M_2 și c este concentrația solului), iar p_2 este presiunea parțială a vaporilor dizolvantului deasupra soluției.

Fluctuațiile concentrației, densității și constantei dielectrice pe baza cărora s-a dedus relația de mai sus (IV.32) au, respectiv, valorile :

$$\overline{\Delta c^2} = \mathbf{k}T/Vm_1\,[V_2(\partial p_2/\partial c)]\,^{1})$$

$$\overline{\Delta\rho^2} = \rho^2\mathbf{k}T\beta_T/V_M$$

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = (\varepsilon - 1)^2\ (\varepsilon + 2)^2/9\rho^2,$$

din care se deduce, de asemenea, și fluctuația presiunii care intervine în calculele de mai sus :

$$\overline{\Delta p^2} = \mathbf{k}T/\beta_T\ V_M.$$

În aceste ecuații V_M este volumul molar al amestecului, V_2 — volumul specific al solvatului, iar β_T — compresibilitatea la temperatura T.

---

[1]) În expresia fluctuațiilor concentrației mai intră un termen, dat de variația volumului dizolvantului, care a fost neglijat în această expresie.

Plecînd direct de la prima ecuație a lui Einstein a difuziunii luminii (IV.26 a), R a m a n și R a m a n a t h a n (1923) au obținut, pentru coeficientul de difuziune (turbiditate) τ, valoarea asemănătoare :

$$\tau = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \mathrm{k}Tc/(\partial p/\partial c). \qquad \text{(IV.33)}$$

Relațiile (IV.32) și (IV.33), care exprimă legătura dintre mărimile optice (I) și termodinamice (p, T), deși importante, sînt greu de aplicat în practică, deoarece conțin și parametrul $(\partial\varepsilon/\partial c)$, foarte greu de controlat experimental.

Întrucît însă, amplitudinile oscilațiilor dipolilor moleculari, din care rezultă lumina difuzată de o soluție, trebuie să fie proporționale cu fluctuațiile de volum și, deci, invers proporționale cu fluctuațiile numărului de particule, intensitatea și coeficientul de difuziune τ vor fi proporționale cu numărul total n de particule [conform relației (III.26 a)], adică :

$$\tau \sim n,$$

dar tot aceleași amplitudini trebuie să fie proporționale și cu masa m a particulelor oscilante respective [1]). Fie, deci, mai departe :

$$\tau \sim nm^2$$

[deoarece intensitățile sînt proporționale, conform relației (IV.9) din Anexă cu pătratul amplitudinii].

Notînd $nm = c$ (concentrația gravimetrică), se obține în final :

$$\tau = HcM, \qquad \text{(IV.34)}$$

unde M este masa unei particule sau masa macromoleculară a sistemului coloid considerat, iar H este o constantă de proporționalitate.

Relația (IV. 34) permite acum determinarea experimentală a dimensiunilor particulelor coloide direct din valorile stabilite experimental ale turbidității τ. (Se reamintește că, în conformitate cu definițiile date anterior, $\tau \equiv h$ = coeficientul de difuziune, sau de slăbire a intensității luminii prin difuziune.)

Întrucît la soluțile ideale :

$$\frac{RT}{M} = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}c},$$

se deduce, comparînd ultima relație (IV. 34) cu relația (IV. 33) :

$$H = \frac{8\ \pi^3}{3\ \lambda^4}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2 \cdot \mathrm{k}T$$

sau, considerînd :

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial c} = \frac{\partial\,(n^2 - n_0^2)}{\partial c} \approx \frac{2n\,\Delta n}{c}$$

---

[1]) Vibrațiile luminoase difuzate fiind rezultatul vibrațiilor atomilor sau moleculelor din care se compune fiecare particulă.

Scanned with OKEN Scanner

rezultă :

$$H = \frac{32\ \pi^3\ n^2}{3\ \lambda^4}\left(\frac{\Delta\ n}{c}\right)^2 \mathbf{k}T, \qquad \text{(IV.35)}$$

unde n este indicele de refracție al dizolvantului (în soluții foarte diluate).

Cu această relație, stabilită de D e b y e, se poate aplica turbidimetria și soluțiilor coloide mai concentrate, care nu urmează legile soluțiilor ideale.

În acest caz, în baza ecuației cu coeficienți viriali se obține :

$$\frac{dp}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B^*c + 3C^*c^2 + \ldots$$

care, în cazul soluțiilor ideale, se reduce din nou la relația de mai sus.

Influența termenului de depolarizare din relația generală de la care s-a plecat se poate exprima, și în acest caz, printr-un „factor de depolarizare", analog celui introdus de C a b a n n e s pentru corectarea factorului Rayleigh :

$$\tau_{corectat} = \tau_{exp.}\ (6 - 7\rho_d)/(6 + 3\rho_d),$$

relație stabilită tot de Debye (1952).

Relațiile amintite mai sus sînt valabile pentru soluțiile în care au loc numai fenomene de difracție și de difuziune simplă, necomplicate de fenomene de reflexie, de refracție în interiorul particulelor, sau de interferențe de ordin superior.

În cazul sistemelor cu particule mai mari decît $\lambda/15$, care nu mai satisfac relațiile arătate, din cauza efectelor secundare de mai sus, se pot deduce relații mai exacte pe baza teoriei lui Mie (prin calculul seriilor respective cu ajutorul mașinilor electronice s-a reușit, în ultimul timp, să se rezolve și această problemă), cum și alte relații aproximative, neglijînd o parte din efectele amintite (reflexia, refracția, difracția). Astfel, ținînd seamă numai de interferențele de ordin superior, D e b y e (1915) și, mai tîrziu, B. Z i m m (1948), au stabilit, pentru sistemele formate din particule elipsoidale sau fibroase, un factor suplimentar de difuziune a acestor particule P, care se introduce în expresia coeficientului Rayleigh $\mathfrak{R}$ sub forma :

$$\frac{3Hc}{8\pi V_M \mathfrak{R}} = \frac{1}{MP} + 2B^*c + \ldots, \qquad \text{(IV.36)}$$

valabilă pentru lumina incidentă polarizată vertical.

Factorul P din această relație variază cu unghiul de observație δ după care s-a determinat i (coeficientul Rayleigh). Notînd mărimea $2 \sin(\delta/2)$ cu s și drumul optic λ/n, cu λ_z, valoarea factorului P este dată de ecuația generală :

$$P = \sum_i \sum_j \frac{\left(\sin\ (sr\ \frac{2\ \pi}{\lambda_z}\right)}{(sr\ 2\ \pi/\lambda_z\ )}, \qquad \text{(IV.37 a)}$$

în care r este distanța dintre două centre de difuziune diferite, i și j ale particulei.

Suma de mai sus are valori diferite, în funcție de forma particulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru particule sferice se obține, de exemplu :

$$P_s = 9(\sin x - x \cos x)^2/x^6,$$

cu $x = 2\pi sr/\lambda_z$ (r este raza particulei).

Pentru macromolecule fibroase, încolăcite, Debye a stabilit următoarea relație :

$$P_p = 2[e^{-x} - (1 - x)]/x^2, \qquad \text{(IV.37 b)}$$

cu $x = (2\pi sr/\lambda_z)^2/6$, relația fiind valabilă numai pentru fibre cu grosimea $d \leqslant \lambda/15$.

$\Re$ și P din relația (IV. 36) se determină, de obicei, pentru două unghiuri δ, suplimentare. Din raportul intensităților pe cele două dimensiuni se deduce apoi forma particulelor, raportul respectiv numindu-se factor de asimetrie sau „disimetria" particulelor.

În fig. II. 6 s-a reprezentat variația disimetriei particulelor ($I_{45°}/I_{135°}$) pentru trei forme diferite, în care factorul de difuziune P a fost calculat conform relațiilor de mai sus. În cazul particulelor nesferice (cilindrice sau fibroase), parametrul x cu care s-a calculat P, ca mai sus, s-a luat egal, respectiv, cu :

$$x_{cil} = \frac{\pi l}{\lambda_z} s \text{ și } x_{fibr} = \frac{2}{3}\left(\frac{\pi ls}{\lambda_z}\right)^2, \qquad \text{(IV.38)}$$

unde l este lungimea particulelor studiate.

Din datele prezentate în tabela IV.4 se pot trage și alte concluzii, deosebite, asupra comportării macromoleculelor respective (acetat de celuloză). Cum se vede în această tabelă, particulele mai mici ale polimerului respectiv sînt complet întinse (avînd o lungime egală cu lungimea teoretică), în timp ce particulele mai mari sînt răsucite, avînd o lungime mai mică decît lungimea teoretică, a macromoleculei întinse.

Relațiile și concluziile precedente sînt valabile, evident, numai la sistemele cu un singur fel de particule (monodisperse).

Extinderea acestor relații la sistemele polidisperse are la bază relația generală (de aditivitate) :

$$\tau = \Sigma\tau_i,$$

în care τ_i este turbiditatea speciei i de particule, suma fiind efectuată pentru toate speciile de particule de la 1 la n, care alcătuiesc sistemul respectiv.

Ținînd seamă de prima relație a turbidității (IV. 34) se deduce deci, mai departe :

$$\tau = \Sigma(Hc_i \cdot M_i) = H\Sigma(c_i \cdot M_i) = Hc\overline{M}$$

unde $c_i = n_i M_i$ (prin definiție) și $c = \Sigma c_i = \Sigma n_i M_i$.

TABELA IV.4

Lungimea macromoleculelor acetatului de celuloză dizolvat în acetonă, calculată după relațiile (IV. 37) și (IV. 38) din determinările experimentale ale disimetriei difuziunii luminii

Fracțiunea M_l	l cilindri Å	l fibre Å	l teoretic Å
163 000	1 900	1 340	3 100
135 000	1 900	1 340	2 400
75 000	1 550	1 120	1 440
65 000	1 550	1 120	1 250
52 000	1 380	960	1 000

Scanned with OKEN Scanner

În consecință, masa moleculară medie dată de metoda difuziunii (turbidității) va fi masa medie de greutate sau :

$$\overline{M}_g = \frac{\Sigma\,(n_i \cdot M_i^2)}{\Sigma\,(n_i \cdot M_i)}.$$

Întrucît legea soluțiilor ideale, care s-a aplicat la stabilirea constantei H (v. relația IV.35), nu este valabilă riguros decît la diluții foarte mari, în laborator se va determina limita raportului :

$$\lim_{c\to 0} \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}_g}.$$

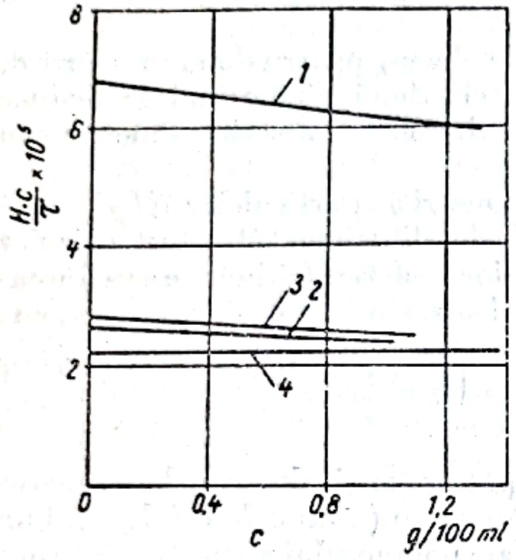


Fig. IV.21. Limita turbidității τ și a raportului (Hc/τ) la diluție infinită :
1 — lisozim; *2, 3* — lactoglobulină; *4* — ovalbumină.

Această limită se determină grafic, ca și în alte cazuri (viscozitate, presiune osmotică etc.), după cum se arată în fig. IV.21.

Pentru determinarea dimensiunii particulelor mai mari (comparabile cu lungimea de undă a luminii) se poate proceda în două moduri :

a) se extrapolează valorile coeficientului $\mathfrak{R}$ la unghiul de observație $\delta = 0$ (la care nu mai au loc interferențe de ordin superior), sau

b) se introduce factorul de corecție P, amintit anterior, sub forma :

$$\frac{8}{3}\pi\mathfrak{R} = H\Sigma(c_i M_i P_i)$$

cunoscînd că factorul P este totdeauna același pentru o aceeași formă geometrică a particulelor. În cazul particulelor mai mari, crește, însă, și influența anizotropiei.

Disimetria difuziunii, definită anterior, poate deveni, la particulele mai lungi (fibre moleculare), chiar cu 20—50% mai mare.

Complicațiile sînt și mai mari în cazul amestecurilor cu mai mult decît două componente.

În acest caz se modifică, în primul rînd, coeficientul virial B^* din relația (IV. 36), care poate lua valori mai mari sau mai mici după felul dizolvantului (bun sau slab), cum și după incrementul refracției moleculare, care depinde de natura chimică și de interacțiunile dizolvanților respectivi.

Pentru un amestec de doi dizolvanți se poate aplica, de exemplu, următoarea relație, dedusă pe bazele unei teorii mai vechi, a lui Zernicke (1915);

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{Kc_2}{R} = \frac{1}{M}(1 + \beta m_2),$$

în care m_2 este concentrația molară a celui de-al doilea dizolvant și β este un factor care depinde de activitate, astfel : $\beta = \partial \ln f_2 / \partial m_2$ (I. Sttauff).

b. Determinarea experimentală a difuziunii soluțiilor (difuziometrie, tyndallmetrie). Difuziunea luminii fiind determinată de caracteristicile funda-

mentale ale particulelor coloide: masă, volum, diametru, formă etc., studiul experimental al difuziunii optice în soluțiile coloide permite determinarea nemijlocită a acestor caracteristici și este de cea mai mare importanță pentru chimia coloizilor.

Tehnica de lucru în acest domeniu implică trei feluri de măsurări optice, deosebite:

— determinări fotometrice de intensitate și culoare,

— determinări refractometrice,

— determinări polarimetrice.

Determinările de intensitate se efectuează prin metode subiective, cum sînt determinările care se fac cu ajutorul spectrofotometrului Pulfrich cu „trepte"

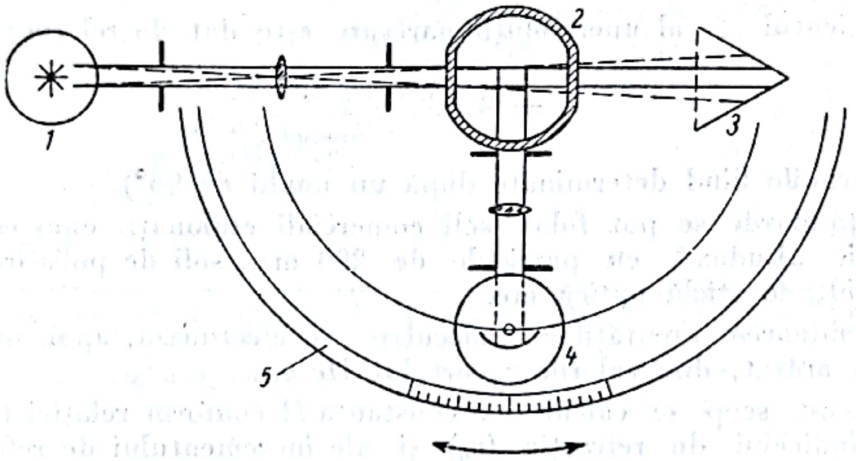


Fig. IV.22. Schema de principiu a spectrofotometrului pentru determinări de difuziune optică (tyndallmetrie);
1 — sursa de lumină; *2* — cuva soluției și etalonului; *3* — prismă de reflexie totală; *4* — receptorul luminii difuzate; *5* — tambur gradat pentru măsurarea unghiului de observație.

sau prin metode obiective, cu ajutorul spectrofotometrelor, cum este spectrofotometrul cu sistem optic de cuarț, Beckmann (fig. IV. 22).

Difuziunea unei soluții necunoscute se cercetează totdeauna în prealabil la mai multe lungimi de undă (culori), pentru care se verifică de la început aplicabilitatea legii lui Rayleigh ($I \sim 1/\lambda^4$).

Afară de determinările subiective, bazate pe principiul fotometrului cu penumbră (în care se suprapun cele două fascicule comparate cu ajutorul *cubului fotometric Lummer-Brodhun*, sau cu o biprismă simplă, ca la fotometrele Pulfrich), și determinările obiective bazate pe măsurarea potențiometrică a amplificării curentului fotoelectric, intensitățile pot fi măsurate cu o precizie și mai mare cu dispozitive bolometrice (bazate pe măsurarea rezistențelor electrice ale curentului de încălzire, ca la pirometrele optice obișnuite), cum este spectropirometrul Ornstein, (Kuhn), cu ajutorul termoelementelor fotometrice, sau fotografic.

Scanned with OKEN Scanner

Determinările obișnuite se fac măsurînd intensitățile relative ale luminii difuzate față de un sol standard, al cărui τ sau $\mathfrak{R}$ este cunoscut. Se determină inițial constanta C a aparatului, conform relației evidente:

$$\tau = CS_{90^\circ} = \frac{2{,}303 \lg (I_0/I)}{c},$$

unde S_{90° este intensitatea luminii difuzate după un unghi de 90°, citit la aparat.

Cunoscînd turbiditatea τ, se calculează apoi coeficientul Raylegh $\mathfrak{R}$ cu relația:

$$\mathfrak{R} = \frac{3\tau}{16\pi}.$$

Coeficientul $\mathfrak{R}_x$ al unei soluții oarecare este dat de relația:

$$\mathfrak{R}_x = \mathfrak{R}_{st.} \frac{i_{soluție} - i_{dizolvant}}{i_{standard}}$$

(toate mărimile fiind determinate după un unghi de 90°).

Ca standarde se pot folosi soli comerciali etalonați, cum este solul de acid silicic „Ludox", cu particule de 200 mμ, soli de polistiren, de polistiren solid, de sticlă optică etc.

Determinarea greutăților moleculare se efectuează, apoi, mai departe, în modul arătat, din valorile raportului Hc/τ.

În acest scop se calculează constanta H conform relației (IV. 35) din valorile indicelui de refracție (n_0) și ale incrementului de refracție $\Delta n/c$, determinat refractometric.

Întrucît incrementele refractometrice sînt de ordinul 10^{-2} —10^{-3}, valorile indicilor de refracție trebuie determinate cu o precizie de 6 zecimale, la aceeași lungime de undă la care se fac și determinările fotometrice (efectuate totdeauna în lumină monocromatică). Un refractometru cu care se execută astfel de măsurări este, de exemplu, *refractometrul diferențial* propus de P. Debye sau de G. Schulz (1952) etc.

Cînd se fac determinări absolute de turbiditate, coeficientul τ se corectează cu un factor de apertură, refracție și reflexie (pe pereții cuvetei cu soluție) și cu un factor de depolarizare.

La determinările sub un unghi diferit de 0 (difuziunea laterală, propriu-zisă) se va ține seamă totdeauna că, în conformitate cu cele expuse, intensitatea luminii nu mai urmează legea lui Beer (ca în cazul luminii transmise prin solii diluați sub unghiul zero), ci relațiile difuziunii, sau o relație de forma:

$$dI = I_0 e^{-kcx} \mathfrak{R}\, dx,$$

unde $\mathfrak{R}$ este coeficientul Rayleigh, de mai sus.

Pentru difuziunea soluțiilor de particule mai mari ($r \geqslant \lambda/10$) se aplică una dintre metodele menționate anterior [calculul factorului P din relația (IV. 37 a) sau al coeficientului $\mathfrak{R}_0$].

Factorul P se poate determina din diagramele de variație a raportului Hc/τ cu parametrul $x = \sin^2 \delta/2 + Kc$ (K este o constantă de conversiune a concentrației la scara graficului).

Masa moleculară (sau $1/\overline{M}$) se află, pe această diagramă, numită uneori și „diagramă Zimm", la intersecția dreptelor : $\delta = 0$ și $c = 0$ (v. fig. IV.23).

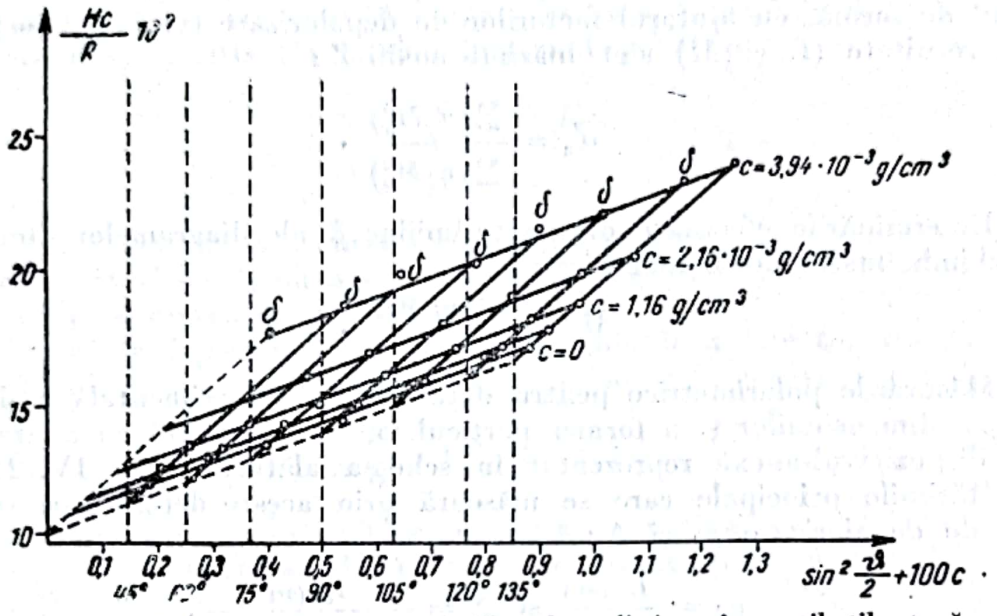


Fig. IV.23. Diagrama Zimm a soluțiilor de polistiren în metil-etil-cetonă : curbele c — concentrația; curbele δ — unghiul de observație.

Factorul P se determină din dreapta ($c = 0$) a diagramei, cunoscînd că, pentru un punct oarecare de ordonată b al acestei drepte :

$$\frac{1}{P} = \frac{3}{8} \cdot \pi \cdot bM,$$

sau se calculează din relația (IV. 36), cunoscînd coeficientul virial B^* din panta dreptei care reprezintă variația unghiului δ (liniile δ) a aceleiași diagrame, sau din relația :

$$1/P = \frac{3\pi}{8} HM \lim \left\{ \frac{c}{\mathcal{R}} \right\} \cdot$$

Tot din diagramele Zimm se pot determina și razele de inerție (ρ_i) ale particulelor mai mari (distanța de la o extremitate a particulei la centrul ei de greutate), cunoscînd că

$$\rho_i = \frac{3}{16\pi^2} \left(\frac{\lambda}{h} \right)^2 \frac{\text{panta liniei } b}{\text{ordonata la origine}}$$

(detalii asupra acestor calcule se dau în manualele citate la cap. IX de chimia fizică a polimerilor).

În locul factorului P se poate utiliza în același scop și un alt factor P_λ (introdus în aceleași relații, în locul lui P), determinat prin extrapolare la $\lambda = \infty$.

În acest caz trebuie determinați, însă, și indicii de refracție n la aceleași lungimi de undă λ la care s-au determinat și factorii P_λ.

Masele moleculare medii ale sistemelor polidisperse obținute prin aceste metode sînt, în general, mase medii de greutate, așa cum s-a arătat și mai înainte.

Cînd determinările sînt completate și prin determinări de dimensiuni L sau de formă, cu ajutorul factorilor de depolarizare (vezi mai jos), mărimile rezultate (L și M) sînt mărimi medii Z:

$$\overline{M}_z = \frac{\Sigma (n_i M_i^3)}{\Sigma (n_i M_i^2)} .$$

Determinările efectuate din panta liniilor δ ale diagramelor Zimm dau, în schimb, masa medie numerică:

$$M_n = \frac{\Sigma (n_i M_i)}{\Sigma n_i} .$$

Măsurările polarimetrice pentru determinarea experimentală a depolarizării, a dimensiunilor și a formei particulelor se efectuează cu aparate cum este dispozitivul-anexă reprezentat în schema alăturată (fig. IV. 24).

Mărimile principale care se măsoară prin aceste determinări sînt factorii de depolarizare ρ_d și Δ:

$$\rho_d = \frac{I_{ox(90°)}}{I_{oz(90°)}} \text{ și } \Delta = \frac{I_{ox(0°)}}{I_{ox(0°)} - I_{oz(0°)}} .$$

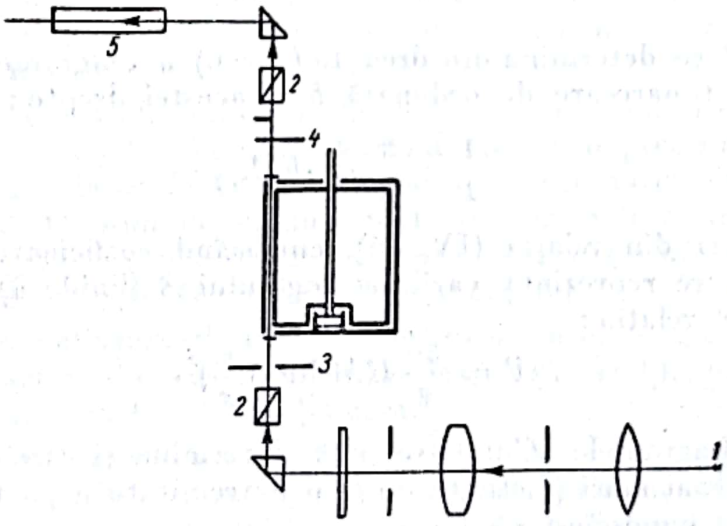


Fig. IV.24. Dispozitivul polarimetric-anexă pentru studiul dublei refracții de curgere a soluțiilor coloide (schemă):

1 — sursa de lumină; *2* — nicoli; *3* — filtru monocromator; *4* — prismă Wollaston; *5* — colimator.

La particulele sferice mici, factorul de depolarizare fiind zero, o valoare pozitivă, diferită de zero, a acestui factor, este un indice al mărimii și disimetriei particulelor.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul caz, depolarizarea variază cu concentrația c a soluțiilor după una dintre relațiile (Gans):

$$\frac{\Delta_c - \Delta_0}{1 + \frac{5}{3}\Delta_c} = Kc,$$

(Δ la concentrația c respectiv 0) unde constanta K depinde de forma particulei, sau după relația (în lumină incidentă polarizată):

$$\frac{\Delta_c - \Delta_0}{1 + \frac{10}{3}\Delta_c} = Kc.$$

Pentru a determina separat intensitățile luminii polarizate în două plane perpendiculare V și H, instalația este prevăzută cu o prismă Wollaston, în care are loc separarea celor două oscilații.

Factorul de depolarizare este dat de unghiul θ cu care trebuie rotit analizorul I pentru a readuce intensitățile luminoase la aceeași valoare, adică:

$$\frac{V}{H} = \operatorname{tg}^2 \theta \; (= \rho_d).$$

Cunoscînd forma particulelor se poate determina, pentru fiecare formă dată, lungimea acestora, după cum s-a arătat anterior (fig. II. 6 și tabela IV.4).

Efectuînd măsurări prin lumină polarizată vertical ρ_{d_v}, orizontal ρ_{d_h}, și prin lumină naturală ρ_{d_n}, aceasta din urmă fiind în conformitate cu relația Krișnan:

$$\rho_{d_n} = \frac{1 + 1/\rho_{d_h}}{1 + 1/\rho_{d_v}}$$

se pot deduce, de asemenea, indicații asupra formei și mărimii particulelor.

În tabela IV. 5 se prezintă valorile parametrilor H, V și ρ_d la patru tipuri de particule. Cum se vede în această tabelă, atunci cînd analiza polarimetrică a unui anumit sistem a dat, de exemplu, rezultatul $\rho_{d_h} = 1$ și toți ceilalți parametri sînt diferiți de zero, sistemul, va fi format, conform acelei tabele, din particule *mici*, *anizometrice*.

TABELA IV.5

Intensitățile luminii difuzate, polarizate și nepolarizate, la patru tipuri de particule (Zimm, Stein și Doty, 1945)

Tipul de particule	H_v	V_v	H_h	V_h	ρ_{d_n}	ρ_{d_v}	ρ_{d_h}
Mici izotrope	0	+	0	0	0	0	0
Mari izotrope	0	+	+	0	+	0	0
Mici anizotrope	+	+	+	+	+	+	1
Mari anizotrope	+	+	+	+	+	+	+

Observație. Deosebit de valorile 1 și 0, cu semnul + s-au notat valori oarecare ale intensității.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Abbe, E. *Gesammelte Abhandlungen.* Jena, 1906.

Bărbulescu, N. *Elemente de fizică generală.* Ed. 2, București, Editura didactică și pedagogică, 1962.

Ciorănescu, N. *Tratat de matematici speciale.* București, Editura didactică și pedagogică, 1963.

Condon, E. U. *Handbook of Physics.* New York, Mc Grow, 1955.

Ghercke, E. *Handbuch d. Physikalischen Optik.* 2 vol., Leipzig, J. A. Barth, 1926—1930.

Holzmüller, W., Altenburg K. *Physik der Kunststoffe.* Berlin, Akad. Verlag, 1961.

Jirgensons, B., Straumanis, M. *A short Textbook of Colloid Chemistry.* Londra, Pergamon Press, 1959.

Landsberg, G. S. *Optica* (trad. din l. rusă). Ed. 2. București, Editura tehnică, 1958.

Marcelin, R. Ann. de Physique, **9**, Série 10, 1918, p. 185, 189.

Marcelin, A. *Oberflächenlösungen.* Dresda, Steinkopff, 1933.

Mysels, K. *Introduction to Colloid Chemistry.* Londra, Interscience, 1959.

Ostwald, W. *Licht und Farbe in Kolloiden.* Leipzig, Steinkopff, 1924.

Ostwald, W. *Kleines Praktikum der Kolloidchemie.* Dresda, Steinkopff, 1943.

Partington, J. R. *An advanced Treatise on Physical Chemistry.* vol. IV, Londra, Longmans, 1951.

Perrin, J. *Les Atomes,* Paris, Alcan, 1936.

Stacey, K. A. *Light Scattering in Physical Chemistry.* London, Butterworths, 1956.

Stauff, J. *Kolloidchemie.* Berlin, Springer Verlag, 1960.

Stuart, H. A. *Die Physik der Hochpolymeren.* vol. II, Berlin, Springer Verlag, 1953.

Seludko, A., Platikanov, D. Kolloid Zeitschrift, **175**, 1961, p. 150.

Thiele, H. *Praktikum der Kolloidchemie.* Frankfurt/Main, Steinkopff, 1950.

Turpain, A. *Leçons elém. de Physique.* vol. II, Paris, Vuibert, 1925.

Wien-Harms, *Handbuch der Experim. Physik.* Vol. VIII, Leipzig, Akad. Verlag, 1929.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

FENOMENELE ELECTRICE COLOIDALE (ELECTROCAPILARITATEA ȘI ELECTROCHIMIA COLOIZILOR)

Starea de dispersie înaintată a sistemelor coloide conferă acestora și din punct de vedere electric proprietăți cu totul speciale. Cele mai cunoscute fenomene electrice coloidale sînt *electroforeza* și *electroosmoza*. Aceste fenomene au fost studiate, ca și mișcarea browniană și efectul Tyndall, mult înainte de a fi luat naștere știința modernă a coloizilor. Ele au fost descoperite, încă din 1807, printr-o experiență memorabilă efectuată de profesorul F. F. Reiss de la Universitatea din Moscova.

Reiss a supus la electroliză, într-un electrolizor (fig. V. 1), un amestec de argilă, nisip și apă, cu scopul de a-l purifica. S-a constatat, cu acest prilej, că în timp ce în spațiul catodic se produce o îmbogățire în argilă, în spațiul anodic are loc o creștere treptată a nivelului apei, deasupra stratului de nisip, rămas după transportul argilei la catod.

Prin această experiență clasică, Reiss a descoperit simultan tocmai cele două fenomene de mai sus, care fac și obiectul acestui capitol: *electroforeza*, constînd, în general, dintr-un transport al dispersoidului coloidal (în cazul de față argila) la unul dintre cei doi electrozi și *electroosmoza*, care constă într-o difuziune a mediului de dispersie prin porii membranelor semipermeabile (în cazul experienței lui Reiss, apa care difuzează prin stratul de nisip) sub acțiunea unui cîmp electric.

La acea epocă, în care se efectuase experiența de mai sus, fenomenele electrice din soluțiile simple (electrochimice) nu fuseseră încă explicate; de aceea, explicarea teoretică a electroforezei și a electroosmozei s-a dat abia spre sfîrșitul secolului trecut și începutul acestui secol.

Pentru explicarea fenomenelor electrice din astfel de sisteme este necesar să se cunoască în prealabil structura și proprietățile electrice ale substanțelor chimice din sistemele simple, obișnuite (v. Anexa, III, „Electricitate și electrochimie").

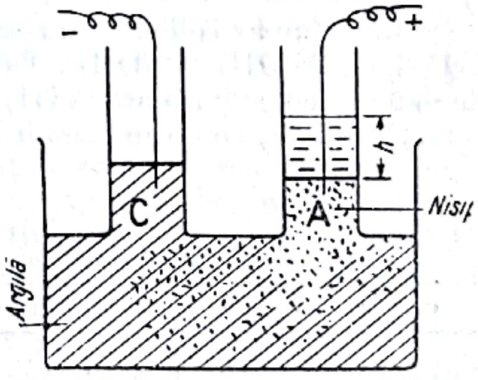


Fig. V.1. Schema dispozitivului experimental de electroliză a lui Reiss. În spațiul catodic *C* se acumulează argila prin electroforeză. În spațiul anodic *A* crește nivelul *h* al apei prin electroosmoză (difuziune prin stratul de nisip care are rolul de membrană poroasă).

Scanned with OKEN Scanner

Unul dintre factorii cei mai importanți de care depind fenomenele electrice coolidale este și în acest caz *suprafața de separație*, foarte mare, a sistemelor respective.

Faptul acesta nu înseamnă însă că toate fenomenele electrice coloidale sînt „fenomene de suprafață".

Fenomenele electrice de suprafață — propriu-zise — se petrec numai în straturile de separație și se studiază în Partea a doua, ca și celelalte proprietăți ale suprafețelor, ca atare.

Fenomenele electrice coloidale, cum sînt electroforeza și altele, mai prezintă și alte caractere legate de structura întregului sistem, concentrație, fluctuații de densitate, fluctuații de concentrație etc. De aceea ele se vor trata în acest loc împreună cu celelalte fenomene coloidale generale, amintindu-se, atunci cînd va fi necesar, și „fenomenele de suprafață" propriu-zise, de care sînt legate.

§ 1. ELECTRICITATEA SUPERFICIALĂ. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A SISTEMELOR COLOIDE

a. Conductibilitatea sistemelor coloide. Sistemele coloide posedă, în general, o conductibilitate electrică redusă, comparabilă cu aceea a apei ($\gamma = 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 18°C).

Această conductibilitate, caracteristică, a coloizilor, este determinată, ca și celelalte fenomene electrice coloidale, de încărcarea electrică a suprafețelor de separație, generală la toate sistemele respective.

Semnul sarcinii superficiale, a cărei proveniență depinde de natura și de condițiile fiecărui sistem, urmează o regulă empirică stabilită de C o e h n (1898), care se formează astfel:

„La punerea în contact a două medii, mediul (dielectricul) cu permitivitatea (constanta) dielectrică mai mare se încarcă pozitiv, și invers". Astfel, sticla ($\varepsilon = 5...6$) se încarcă negativ față de apă ($\varepsilon = 81$), acetonă ($\varepsilon = 21$), glicerină ($\varepsilon = 56$), și pozitiv față de benzen ($\varepsilon = 2$) sau CS_2 ($\varepsilon = 2{,}6$).

Majoritatea solilor cunoscuți pînă la începutul secolului nostru: $FeO \cdot OH$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Zn(OH)_2$, Fe, Cu, Bi, Pb, obținuți prin metoda Bredig (v. Cap. VIII), proteinele, coloranții coloidali etc. sînt încărcați pozitiv, conform regulii de mai sus (tabela V. 1). Din această cauză, solii menționați migrează, prin electroforeză, la catod, fapt pentru care fenomenul respectiv era cunoscut, pînă acum 30—40 de ani, numai sub numele de *cataforeză*.

TABELA V.1

Sarcina electrică a coloizilor uzuali

Coloidul	Sarcina	Coloidul	Sarcina
$FeO \cdot OH$	+	Metale Au, Ag, Pt	—
$Cd(OH)_2$	+	S	—
$Zn(OH)_2$	+	As_2S_3	—
$Al(OH)_3$	+	SiO_2	—
$Cr(OH)_3$	+	SnO_2	—
TiO_2	+	V_2O_5	—
ZrO_2	+	Argile	—
CeO_2	+	Proteine acide	—

În afara cauzelor care determină în mod obișnuit încărcarea electrică a două corpuri (diferența de nivel energetic a electronilor periferici respectivi), în cazul sistemelor

coloide mai trebuie luate în considerație și următoarele cauze suplimentare:

— disocierea electrică a unor molecule de pe suprafața dispersoidului sau a capilarelor;

— adsorbția unor ioni din mediul înconjurător (ioni donori);

— adsorbția unor molecule din soluție care se disociază numai în stratul de adsorbție, datorită condițiilor speciale ale acestui strat.

Mai jos se prezintă cîteva exemple de coloizi încărcați electric:

1) Prin disocierea unor grupe proprii, ionogene:

a) $n\ Fe(NO_3)_3 + 3nH_2O \rightarrow [nFe(OH)_3] + 3nHNO_3$

b) $[Fe(OH)_3]_n \cdot Fe(OH)_2NO_3 \rightarrow [Fe(OH)_3]_n Fe(OH)_2^+ + NO_3^-$

2) Prin adsorbția unor ioni din soluție:

a) $AgCl + xAg^+ \rightarrow [AgCl \cdot x\,Ag^-]^{x+}$

b) $AgCl + x\ Cl^- \rightarrow [AgCl \cdot x\ Cl^-]^{x-}$

În special, acestor sarcini ionice se datorește migrația particulelor coloide sub acțiunea curentului electric.

Viteza (mobilitatea) particulelor coloide este aceeași ca și a ionilor simpli (circa 10^{-4} $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) și necesită un consum de energie la fel de mare (1 $\mathcal{F}$/val), de ordinul $\mathcal{F} = 10^6$ kgf/val, într-un cîmp de 1 V/cm [1]).

Numărul de particule coloide fiind însă mult mai mic decît al moleculelor și al ionilor din soluții (v. Cap. II), numărul de sarcini electrice transportate și, deci, conductibilitatea electrică a sistemelor coloide este, cum s-a amintit, mult mai mică decît aceea a conductorilor, apropiindu-se mai mult de conductibilitatea dielectricilor și a semiconductorilor.

Prezența a două faze cu proprietăți electrice total diferite în același sistem (mediu/dispersoid sau fază/suprafață de separație), conferă, de asemenea, și o altă caracteristică conductibilității sistemelor coloide: capacitatea de a se modifica brusc, cu cîteva ordine de mărime, într-un interval foarte mic de concentrație (10^6 — 10^7 ori pentru o fracțiune de procent a concentrației).

În fig. V. 2, *a* este reprezentată ca exemplu variația conductivității superficiale a unui dielectric (mica), stabilită prin experiențele lui N. N. Semenov și a unui sistem capilar (cărbune activ) (fig. V. 2, *b*) determinată de autorul lucrării (S. Țilenschi 1954) a cărui conductivitate poate să crească brusc, datorită suprafeței foarte mari, chiar în prezența apei deionizate, într-o proporție tot atît de mare (10^6 — 10^7 ori).

b. Stratul dublu electric superficial. Învingerea unei rezistențe electrice mult mai mari decît aceea a soluțiilor simple de electroliți și masa mare a particulelor coloide, în raport cu masa moleculelor și a ionilor simpli, necesită pentru transportul electric al coloizilor potențiale mult mai mari.

[1]) $\mathcal{F} = \frac{96\,500 \times 3 \times 10^9}{300} \approx 10^{12}$ dyn $\approx 10^6$ kgf · V^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în timp ce potențialele de electroliză, corespunzătoare potențialelor normale ale ionilor sînt de ordinul volților, potențialele de electroforeză și de eletroosmoză sînt de ordinul zecilor de volți și chiar mai mari.

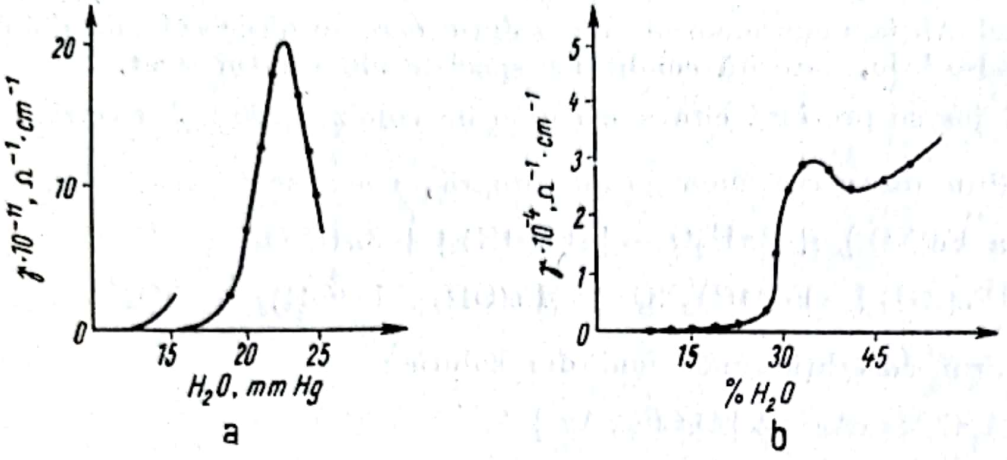


Fig. V.2. Variația conductivității superficiale γ a fazei solide cu concentrația fazei lichide la două corpuri diferite:
a — mică-vapori de apă din atmosfera înconjurătoare; *b* — cărbune activ-apă deionizată depusă pe suprafață.

Deosebit de acest potențial „exterior", sistemele coloide posedă și un potențial propriu, corespunzător sarcinilor amintite.

Existența unui potențial caracteristic sistemelor coloide a făcut necesară o explicare mai amănunțită a acestui potențial. Acest potențial se explică, la fel ca și potențialul electrochimic, pe baza *stratului dublu electric*, conceput prima dată de H e l m h o l z (1879).

Potrivit acestei concepții, aplicată mai tîrziu și de N e r n s t în teoria „osmotică" a pilelor, cîmpul și sarcina unui corp față de un alt corp, cu care vine în contact, sînt determinate de dimensiunile și de capacitatea stratului dublu electric respectiv, care se comportă la fel cu un condensator electric cu două armături.

Potențialele suprafețelor, față de soluția înconjurătoare, sînt mult mai mari (de ordinul *sutelor* de milivolți) decît potențialele calculate electrostatic, pe baza fenomenelor electrice coloide (electroforeză, electroosmoză etc.), care nu sînt decît de ordinul *zecilor* de milivolți (v. tabela V. 3).

Pe de altă parte, dacă stratul de sarcini exterior, al suprafeței, ar fi legat direct de primul strat electric superficial (de semn opus), acest strat nu s-ar mai putea modifica, chiar sub acțiunea unui cîmp exterior și ar rămîne mereu *neutru*, în stare de permanent echilibru electric el fiind totdeauna saturat cu ionii de semn contrar din soluție (fig. V. 3, *a*). Din această cauză, teoria lui Helmholtz a *stratului dublu fix* a fost completată ulterior cu teoriile *stratului dublu difuz* (G o u y , C h a p m a n n , 1909) și cu teoria *stratului dublu mixt* (S t e r n , 1924), prin care se admite o desfășurare mai largă a stratului contraionic, prin difuziune, pînă la o distanță de 10—100 de ori mai mare decît grosimea primului strat fix, monomolecular (fig. V. 3, *b*); potențialul deosebit al acestui de al doilea strat se

numeşte *potenţial electrocinetic* (ζ). Împotriva acestei teorii s-au ridicat, totuşi, şi unele obiecţii, dintre care următoarele două (după Mc Bain) sînt mai importante.

1) În toate teoriile stratului dublu electric, particulele purtătoare de sarcini se consideră reunite într-un singur strat comun, unitar, în timp ce, practic, ele se găsesc, chiar şi în soluţii concentrate, la distanţe de 10—20 de ori mai mari decît raza de acţiune a forţelor (van der Waals, Coulomb), care ar putea să le reunească şi, deci, în stare de absolută independenţă una de alta.

2) Chiar şi cele mai mici potenţiale de contact, măsurate de Helmolz şi, mai tîrziu, de alţi experimentatori, de exemplu în cazul monostraturilor superficiale (v. Cap. VI B) sînt de ordinul volţilor şi al zecilor de volţi, în timp ce în teoriile straturilor duble, potenţialele sînt de ordinul fracţiunilor de volt.

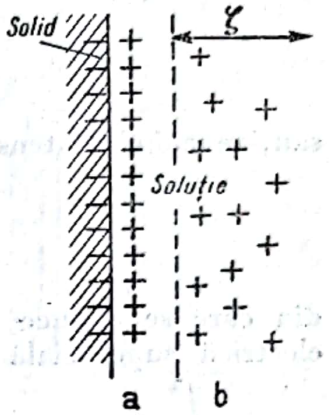


Fig. V.3. Stratul dublu electric fix (*a*) şi difuz (*b*) la suprafaţa unui corp în contact cu o soluţie

Această teorie este, totuşi, pînă în prezent singura care explică, cel puţin calitativ şi, de multe ori, chiar cantitativ, fenomenele electrice coloidale; ea este dovedită şi de alte experienţe mai sugestive, cum sînt experienţele care pun în legătură directă stratul dublu electric cu energie liberă superficială (curba electrocapilară, fenomenele electrocapilare etc.).

c. Energia electrică superficială. Electricitatea care străbate un corp fiind dirijată totdeauna spre suprafaţa acelui corp, după cum au dovedit-o şi experienţele lui F a r a d a y, exercită în stratul superficial al corpului respectiv o acţiune opusă tensiunii superficiale şi, întrucît aceasta se poate măsura, şi acţiunea cîmpului electric superficial se va putea măsura prin această acţiune.

Dacă σ şi σ_{el} sînt cele două energii superficiale opuse, atunci pentru energia superficială rezultantă σ_r se obţine:

$$\sigma_r = \sigma - \sigma_{el},$$

unde σ este dat de legile capilarităţii clasice (Laplace, v. Cap. VI. A) din relaţia:

$$p = 2\sigma/r,$$

unde p este presiunea capilară normală pe suprafaţă şi pe direcţia de acţiune a forţei σ, iar r este raza de curbură a suprafeţei respective.

Forţa electrică superficială F este legată de presiunea corespunzătoare p_{el} prin relaţia:

$$F = p_{el} \cdot 4\,\pi r^2$$

această forţă fiind, la rîndul său, proporţională cu pătratul potenţialului (Coulomb), de fiecare parte a suprafeţei respective va avea valoarea:

$$F = 2p_{el} \cdot 4\,\pi r^2 \doteq V^2$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$p_{el} = V^2/8\,\pi r^2$$

şi, scriind pentru presiuni o relaţie analogă celei scrise mai sus pentru energie (tensiuni) se obţine:

$$p_r = p - p_{el} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{V^2}{8\,\pi\,r^2}$$

sau, revenind la tensiuni, rezultă:

$$\sigma_r = \sigma - \frac{V^2}{16\,\pi\,r}, \qquad \text{(V.1)}$$

din care se deduce şi componenta căutată a energiei superficiale, energia electrică superficială:

$$\sigma_{el} = \frac{V^2}{16\,\pi\,r}. \qquad \text{(V.2)}$$

Consecinţa cea mai importantă a acestui rezultat este faptul că, în conformitate cu relaţia de mai sus, toate sistemele disperse încărcate electric trebuie să aibă o stabilitate mai mare decît sistemele echivalente, dar neutre, şi energia superficială liberă a celor dintîi este totdeauna mai mică cu o cantitate dată de relaţia (V. 1), direct proporţională cu gradul de dispersie ($1/r$[1]).

Sarcina şi cîmpul electric superficial mai au deci, pe lîngă rolul amintit în fenomenele electrice coloidale, un rol tot atît de important şi la determinarea stabilităţii sistemelor coloide, fiind unul dintre factorii cei mai importanţi ai stabilităţii coloizilor.

§ 2. CURBA ELECTROCAPILARĂ. POTENŢIALUL SUPERFICIAL

a. **Curba electrocapilară.** Experimental, relaţia dintre cîmpul electric superficial şi energia superficială moleculară se verifică direct prin determinări efectuate cu ajutorul dispozitivului numit electrometru capilar (fig. V. 4).

Acest dispozitiv, realizat prima dată de C. Lippmann în 1873, se compune dintr-un rezervor de mercur *1*, care alimentează un electrod de mercur *2*, şi o capilară *3*, pusă în contact cu soluţia unui electrolit (H_2SO_4, Na_2SO_4 etc.) şi cu al doilea electrod *4*, care închide lanţul electrochimic respectiv.

Prin aplicarea unei diferenţe de potenţial de la o sursă exterioară la suprafaţa mercurului din capilară, tensiunea superficială a mercurului se

[1]) Vezi în Cap. VIII cazul invers foarte important al cîmpului electric superficial pozitiv, care măreşte energia superficială.

schimbă, modificînd și nivelul acestuia din capilară, care poate fi observat apoi cu ajutorul microscopului sau al catetometrului 5.

Existența stratului dublu electric se poate constata, de altfel, și mai direct, printr-o altă experiență, tot cu ajutorul mercurului, numită „inima

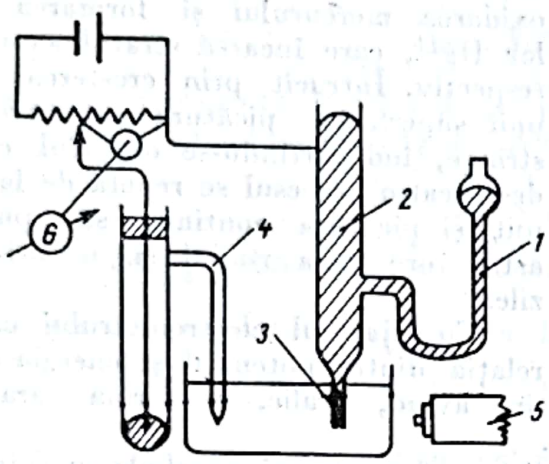


Fig. V.4. Electrometrul capilar, în forma aplicată la determinarea curbei electrocapilare.

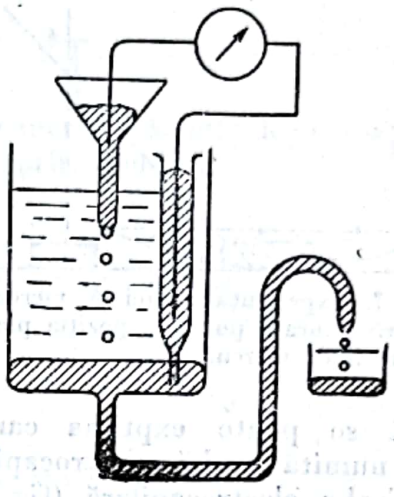


Fig. V.5. Electrodul picător de mercur Lippmann pentru determinarea directă a sarcinilor superficiale.

de mercur" sau cu un al doilea dispozitiv (realizat tot de Lippmann), în care tubul capilar al electrometrului este înlocuit cu un electrod picător de mercur (fig. V. 5).

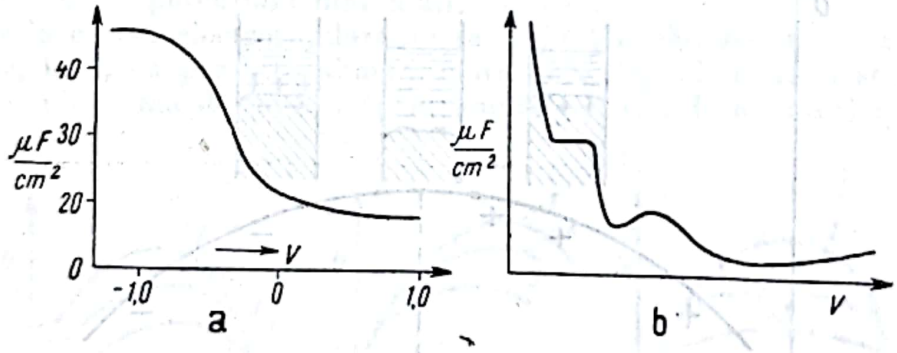


Fig. V.6. Variația capacității integrale (*a*) și diferențiale (*b*) a stratului dublu electric în soluții apoase, respectiv de Na_2SO_4 și NaCl.

Prin completarea montajului electrometrului cu o punte de capacități se poate măsura și capacitatea electrică „integrală" sau „diferențială" a stratului dublu electric (fig. V. 6).

În experiența cea mai simplă a „inimii de mercur", sursa exterioară de curent, se înlocuiește cu un element galvanic, format dintr-o picătură

mai mare de mercur (v. fig. V. 7) şi dintr-un ac metalic de fier care venind în contact cu suprafaţa mercurului, o descarcă şi provoacă revenirea tensiunii superficiale a aestuia la valoarea sa maximă, corespunzătoare neutralităţii (absenţei stratului electric superficial). Soluţia de electrolit se compune dintr-o soluţie de H_2SO_4 concentrată la care se adaugă cîteva cristale de $K_2Cr_2O_7$ pentru a înlesni oxidarea mercurului şi formarea ionilor Hg^{2+}, care încarcă stratul superficial respectiv. Întrucît prin creşterea tensiunii superficiale picătura de mercur se strînge, îndepărtîndu-se de acul care a descărcat-o procesul se repetă de la început şi picătura continuă să „pulseze" astfel ore de-a rîndul şi, uneori chiar zile.

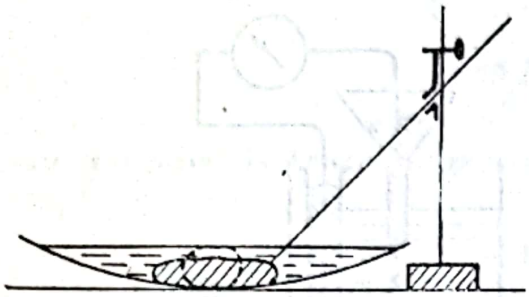


Fig. V.7. Experienţa inimei de mercur. În figură se arată punctat, poziţia picăturii de mercur, descărcate.

Cu ajutorul electrometrului capilar, relaţia dintre potenţial şi energia superficială se poate exprima cantitativ, avînd, grafic, o formă caracteristică, numită curbă electrocapilară.

Curba electrocapilară (fig. V. 8) are forma unei parabole cu vîrful în sus, fiind redată analitic de ecuaţia (V.3), stabilită prima dată de Lippmann. Această ecuaţie se deduce în felul următor.

Variaţia energiei libere F a sistemului respectiv cu suprafaţa s şi sarcina q are valoarea :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial s} ds + \frac{\partial F}{\partial q} dq;$$

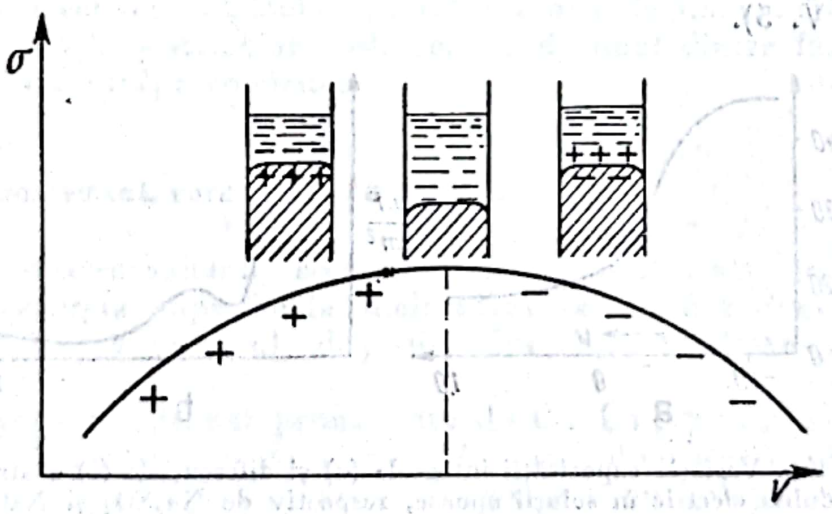


Fig. V.8. Variaţia tensiunii superficiale a mercurului cu starea electrică a stratului superficial şi curba electrocapilară corespunzătoare.

deoarece prin definiţie dF este o diferenţială totală, atunci :

$$\frac{\partial}{\partial q}\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s}\frac{\partial F}{\partial q}$$

iar coeficienții diferențiali : $\partial F/\partial s$; $\partial F/\partial q$ și $\partial q/\partial s$ respectivi, tot prin definiție, sînt :

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \sigma; \quad \frac{\partial F}{\partial q} = \psi; \quad \frac{\partial q}{\partial s} = \varepsilon_s$$

și deci

$$d\sigma = \varepsilon_s d\psi \tag{V.3}$$

unde ε_s, care reprezintă densitatea electrică superficială, este legat de potențiaul ψ, conform relației (IV. 21) din Anexă, prin relația :

$$\varepsilon_s = C\psi,$$

în care C este *capacitatea unui strat dublu electric* de 1 cm².

Cu această valoare se obține, în final :

$$d\sigma = C\psi\, d\psi$$

de unde, prin integrare între două valori diferite se obține :

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = \frac{1}{2} C\psi^2 \tag{V.4}$$

și care este tocmai ecuația unei parabole, reprezentată de curba electrocapilară.

Această curbă prezintă, după cum reiese din fig. V.8, un maxim corespunzător încărcării electrice minime (= zero) a stratului superficial. La potențiale mai mici, suprafața mercurului este încărcată pozitiv, datorită cationilor Hg^{2+} și, la potențiale mai mari, negativ.

Ecuația curbei electrocapilare nu se verifică experimental decît calitativ; cantitativ, însă, ea prezintă abateri mari, care depind de ionii străini aflați în soluție sub formă de impurități întîmplătoare sau de adaosuri tensioactive (fig. V.9).

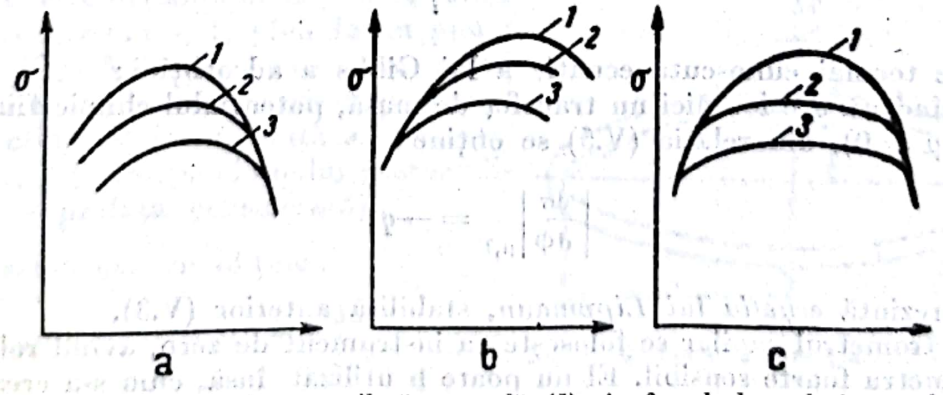


Fig. V.9. Curba electrocapilară normală (*1*) și efectul de polarizare al anionilor *a*, cationilor *b* și al neelectroliților *c*, pentru două adaosuri diferite (*2*, *3*).

Nici vîrful parabolei (maximul energiei libere superficiale) nu este strict simetric în raport cu valorile pozitive şi negative ale sarcinii, din cauza potenţialelor de depolarizare diferite de la un electrolit la altul.

Electroliţii şi substanţele tensioactive (v. Cap. VI A) se adsorb pe suprafaţa mercurului şi modifică, conform teoremei fundamentale a adsorbţiei (G i b b s), valoarea energiei libere superficiale, modificînd implicit şi potenţialul electric corespunzător, dat de relaţia (V.2).

Această interdependenţă dintre energia superficială, adsorbţie şi potenţialul electric, poate fi redată cantitativ şi de ecuaţiile adsorbţiei, dacă se includ în aceste ecuaţii şi variaţiile potenţialului electric.

Pentru i specii ionice din soluţie, conform teoremei generale a lui Gibbs (Cap. VI), se poate scrie :

$$|\,\mathrm{d}\sigma\,|_T = -\sum_i \Gamma_i\,\mathrm{d}\,\mu_i\,,$$

în care, prin definiţie :

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{s}; \quad \mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i'} \text{ sau } \frac{\partial F}{\partial n_i} = \overline{\mu}_i + z_i\,\overline{\mu}_{el}^{(i)},$$

unde μ_{el} este potenţialul electric.

Aplicînd relaţia (IV.20) din Anexă pentru potenţialul electrotermodinamic se obţine :

$$|\,\mathrm{d}\sigma\,|_T = -\sum_i \Gamma_i\,\mathrm{d}\,\mu_i - q\mathrm{d}\left(\Phi^{(\beta)} - \Phi^{(\alpha)}\right), \qquad \text{(V.5)}$$

unde q este cantitatea de electricitate transportată de cele i specii ionice în stratul superficial, iar $\left(\Phi^{(\alpha)} - \Phi^{(\beta)}\right) = \Delta\Phi$ reprezintă *potenţialul interfazic* (Galvani).

Relaţia precedentă, prezintă două cazuri limită :

a) cînd variaţia potenţialului interfazic este nulă, stratul superficial nefiind de loc polarizat, relaţia devine :

$$|\,\mathrm{d}\sigma\,|_{T,\Phi} = -\sum_i \Gamma_i\,\mathrm{d}\,\mu_i,$$

care este tocmai cunoscuta ecuaţie a lui Gibbs a adsorbţiei;

b) cînd nu are loc nici un transfer de masă, potenţialul chimic fiind constant ($\mathrm{d}\,\mu = 0$), din relaţia (V.5) se obţine :

$$\left|\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Phi}\right|_{\mu,T} = -q,$$

care reprezintă *ecuaţia lui Lippmann*, stabilită anterior (V.3).

Electrometrul capilar se foloseşte ca instrument de zero, avînd rolul unui galvanometru foarte sensibil. El nu poate fi utilizat, însă, cum s-a crezut mai de mult, şi la măsurarea potenţialelor absolute, deoarece valorile obţinute în practică diferă de la o determinare la alta.

Scanned with OKEN Scanner

Este folosită în schimb, foarte mult, cealaltă formă a dispozitivului lui Lippmann, electrodul picător de mercur. Acest electrod picător de mercur, legat de un al doilea electrod de mercur nepolarizabil, foarte mare în raport cu primul, stă la baza uneia dintre cele mai prețioase metode de analiză fizico-chimică: analiza polarografică, sau polarografia (Heyrovský).

Numeroase alte experiențe și fenomene electrice generale dovedesc, la fel ca și curba electrocapilară, încărcarea electrică a suprafeței corpurilor, și anume: electrizarea prin contact sau prin frecare a rășinilor sintetice și naturale, a sticlei, a sulfului etc.; piezo- și piro-termoelectricitatea, la care așa-numitele frecvențe proprii ale cristalelor vibratoare sînt proporționale și cu gradul lor de dispersie etc.

Toate aceste fenomene, ca și fenomenele electrice coloidale care se vor descrie în continuare, sînt determinate de stratul dublu electric și de caracteristicile acestuia: *sarcina* și *potențialul superficial.* În prealabil se va calcula, fiind necesară în toate considerațiile ulterioare, și valoarea matematică a potențialului superficial.

b. **Potențialul superficial. Potențialul electrocinetic.** La o sarcină (sau densitate electrică) dată, potențialul stratului dublu rezultă matematic din dimensiunile acestui strat, la fel ca și potențialul unui condensator de aceleași dimensiuni.

Fie, de exemplu, un condensator plan, format cu un dielectric de grosime d și constanta dielectrică ε.

Intensitatea cîmpului F, exercitată de plăcile acestui condensator, este

$$F = \frac{\varepsilon \psi}{d}.$$

Atunci cînd între plăcile respective este o diferență de potențial ψ, F se poate determina conform definiției cîmpului (din electricitate)[1]), în funcție de sarcina superficială (ε_s) a condensatorului respectiv din relația (IV.21) din Anexă:

$$\frac{1}{2} F = \int_0^\infty \frac{2 \pi r \varepsilon_s \cos \alpha}{a^2 + r^2} \, dr,$$

în care a este distanța de la punctul unde se găsește sarcina $+1$, pînă la un punct oarecare (fig. V.10) din interiorul plăcii considerate, iar α este unghiul pe care-l face direcția forței exercitată asupra acelui punct, cu direcția cîmpului (perpendicular pe suprafața considerată).

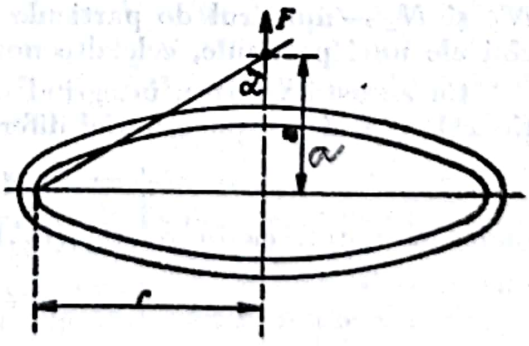


Fig. V.10. Calculul potențialului superficial.

În acest caz se obține:

$$r = a \operatorname{tg} \alpha \text{ și } dr = \frac{a \, d\alpha}{\cos^2 \alpha}$$

[1]) Intensitatea într-un punct dat este forța cu care acționează cîmpul respectiv asupra sarcinii $+1$ aflată în acel punct.

sau după înlocuire:

$$\int_0^{\infty} \frac{2\pi r\, \varepsilon_s \cos\alpha}{a^2 + r^2} dr = 2\pi\, \varepsilon_s \int_0^{\pi/2} \sin\alpha\, d\alpha = 2\pi\, \varepsilon_s$$

şi, în final,

$$\psi = \frac{4\pi d}{\varepsilon} \varepsilon_s \qquad (V.6)$$

care este formula cunoscută a „condensatorului plan".

În calculul de mai sus s-a presupus, însă, că sarcinile sînt localizate numai pe cele două armături ale stratului dublu, acest strat avînd întotdeauna aceeaşi grosime d, fixă (*strat Helmholz*).

Pentru a ţine seamă de cazul general, cînd sarcinile stratului dublu se distribuie, prin difuziune, şi în interiorul mediului (soluţiei) înconjurătoare, calculul precedent trebuie efectuat ţinînd seamă şi de densitatea electrică spaţială (de volum) ρ_v, dată de ecuaţia, cunoscută din electricitate, a lui Poisson:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi \rho_v}{\varepsilon}; \qquad (V.7)$$

unde ρ_v se poate determina, apoi, pe baza legii distribuţiei a lui Boltzmann:

$$\rho_v = \mathbf{e} \frac{dN}{dV} = \mathbf{e}\left(N_+ \cdot e^{-z\psi\, e/kT} + N_- \cdot e^{z\psi\, e/kT}\right),$$

sau:[1])

$$\rho_v = 2\, Nze \sinh (ze\, \psi/kT)$$

care duce, prin dezvoltare în serie şi aproximare, la o relaţie mai simplă:

$$\rho_v \approx \frac{2\, N z^2 e^2}{kT} \psi.$$

În aceste relaţii e este sarcina elementară, N — numărul total de particule, N_+ şi N_- — numărul de particule pozitive şi negative, z — numărul de sarcini ale unei particule, celelalte notaţii sînt cele cunoscute.

Cu această valoare, integrînd ecuaţia (V.7) numai după o singură direcţie x[2]) se află soluţia ecuaţiei diferenţiale respective (Lagrange):

$$\psi = Ae^{-\chi x} + A'e^{\chi x} = Ae^{-\chi x},$$

unde s-a notat, ca în relaţia (IV.10) din Anexă:

$$x^2 = \frac{8\pi Ne^2}{\varepsilon\, kT}.$$

---

[1]) Cu condiţia ca toate particulele să aibă acelaşi număr de sarcini z; în caz contrar se scrie $\rho v = \Sigma z_i \mathbf{e}$ şi se continuă calculul în acelaşi mod.

[2]) Pentru particule izometrice cu simetrie sferică.

Scanned with OKEN Scanner

Cea de-a doua soluție a ecuației precedente ($A'e^{\chi x}$,) este imaginară, deoarece aceasta nu corespunde condiției impuse potențialului ($\psi_{x=\infty} = 0$).

Prima constantă de integrare A se află apoi din condiția de echilibru dintre sarcinile stratului difuz și sarcinile armăturii fixe corespunzătoare :

$$\rho_s = -\int_0^\infty \rho_v \, dx = \frac{A \varepsilon \chi e^{-\chi x}}{4\pi}$$

care duce la soluția generală :

$$\psi = \frac{4\pi \rho_s}{\varepsilon \chi} e^{\chi (a-x)} \qquad \text{(V.8)}$$

în cazul în care se integrează începînd de la o distanță a de la suprafață, egală cu distanța minimă pînă la care se pot apropia ionii de suprafața respectivă.

Din ultima relație se obține, apoi, pentru diferența de potențial :

$$\psi_{(x\to\infty)} - \psi_{(x\to 0)},$$

valoarea :

$$\zeta = \frac{4\pi \varepsilon_s}{\varepsilon \chi} = \frac{4\pi d}{\varepsilon} \varepsilon_s \qquad \text{(V.9)}$$

unde s-a notat $1/\chi = d$ și $\rho_s = \varepsilon_s$ (densitatea electrică superficială), știind că $\psi_{(x=\infty)} = 0$ și că $1/\chi$ este distanța la care potențialul ψ scade, conform relației (IV.10) din Anexă, de e ori. Această distanță corespunde, în consecință, tocmai grosimii stratului compensator cunoscut din electrostatică și poate fi luată, într-o primă aproximație, egal chiar cu grosimea stratului difuz, ca și în cazul norului ionic din teoria Debye-Hückel a disociației electrolitice (Anexa IV).

Potențialul stratului difuz, dat de relația (V.9), are, cum se vede, aceeași formă ca și potențialul condensatorului plan sau al stratului dublu fix (V.9); acest potențial a fost numit *potențial electrocinetic* (ζ). Teoria corespunzătoare a stratului difuz (Gouy - Chapmann) și a potențialului electrocinetic prezintă avantajul, față de teoria stratului fix (Helmholz), de a explica apariția potențialului la mișcarea (difuziunea) particulelor coloide prin soluție și valorile mult mai mici ale acestui potențial decît valorile prevăzute de teoria lui Helmholz. Totuși, nici teoria stratului difuz unic nu poate explica toate comportările sistemelor capilare în cîmpul electric, ducînd uneori chiar la rezultate eronate.

Astfel, la valori mai mari ale potențialului electrochimic (Nernst) și la concentrații mici de electrolit, concentrațiile ionilor negativi care ating suprafața ar trebui să aibă valori de zeci și sute de moli la litru.

La acest rezultat eronat se ajunge din cauză că în teoria lui Gouy-Chapmann s-au neglijat în primul rînd, cum am arătat, dimensiunile proprii ale ionilor, considerîndu-i sarcini punctiforme.

Pentru a îndepărta aceste nepotriviri, Stern a propus mai tîrziu o teorie mai completă, prin care se ține seamă, în același timp, atît de existența stratului dublu fix (Helmholz), cît și de aceea a stratului dublu difuz.

Cea de-a doua soluție a ecuației precedente ($A'e^{\chi x}$,) este imaginară, deoarece aceasta nu corespunde condiției impuse potențialului ($\psi_{x=\infty} = 0$).

Prima constantă de integrare A se află apoi din condiția de echilibru dintre sarcinile stratului difuz și sarcinile armăturii fixe corespunzătoare :

$$\rho_s = -\int_0^\infty \rho_v \, dx = \frac{A \varepsilon \chi \, e^{-\chi x}}{4\pi}$$

care duce la soluția generală :

$$\psi = \frac{4\pi \rho_s}{\varepsilon \chi} e^{\chi (a-x)} \qquad \text{(V.8)}$$

în cazul în care se integrează începînd de la o distanță a de la suprafață, egală cu distanța minimă pînă la care se pot apropia ionii de suprafața respectivă.

Din ultima relație se obține, apoi, pentru diferența de potențial :

$$\psi_{(x\to\infty)} - \psi_{(x\to 0)},$$

valoarea :

$$\zeta = \frac{4\pi \varepsilon_s}{\varepsilon \chi} = \frac{4\pi d}{\varepsilon} \varepsilon_s \qquad \text{(V.9)}$$

unde s-a notat $1/\chi = d$ și $\rho_s = \varepsilon_s$ (densitatea electrică superficială), știind că $\psi_{(x=\infty)} = 0$ și că $1/\chi$ este distanța la care potențialul ψ scade, conform relației (IV.10) din Anexă, de e ori. Această distanță corespunde, în consecință, tocmai grosimii stratului compensator cunoscut din electrostatică și poate fi luată, într-o primă aproximație, egal chiar cu grosimea stratului difuz, ca și în cazul norului ionic din teoria Debye-Hückel a disociației electrolitice (Anexa IV).

Potențialul stratului difuz, dat de relația (V.9), are, cum se vede, aceeași formă ca și potențialul condensatorului plan sau al stratului dublu fix (V.9); acest potențial a fost numit *potențial electrocinetic* (ζ). Teoria corespunzătoare a stratului difuz (G o u y - C h a p m a n n) și a potențialului electrocinetic prezintă avantajul, față de teoria stratului fix (H e l m h o l z), de a explica apariția potențialului la mișcarea (difuziunea) particulelor coloide prin soluție și valorile mult mai mici ale acestui potențial decît valorile prevăzute de teoria lui Helmholz. Totuși, nici teoria stratului difuz unic nu poate explica toate comportările sistemelor capilare în cîmpul electric, ducînd uneori chiar la rezultate eronate.

Astfel, la valori mai mari ale potențialului electrochimic (N e r n s t) și la concentrații mici de electrolit, concentrațiile ionilor negativi care ating suprafața ar trebui să aibă valori de zeci și sute de moli la litru.

La acest rezultat eronat se ajunge din cauză că în teoria lui Gouy-Chapmann s-au neglijat în primul rînd, cum am arătat, dimensiunile proprii ale ionilor, considerîndu-i sarcini punctiforme.

Pentru a îndepărta aceste nepotriviri, S t e r n a propus mai tîrziu o teorie mai completă, prin care se ține seamă, în același timp, atît de existența stratului dublu fix (Helmholz), cît și de aceea a stratului dublu difuz.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste condiții, Stern introduce o nouă distanță [1]) (grosimea) avînd o expresie matematică asemănătoare grosimii stratului dublu :

$$\delta = \frac{\varepsilon}{4\pi\varepsilon_s}(\psi_0 - \psi).$$

Această mărime corespunde grosimii unui nou strat, intermediar, între stratul dublu fix (format din ionii adsorbiți pe suprafața care determină potențialul) și stratul difuz (G o u y). Acest strat de ioni, mai compact și situat în continuarea suprafeței de separație, a fost numit *stratul Stern.*

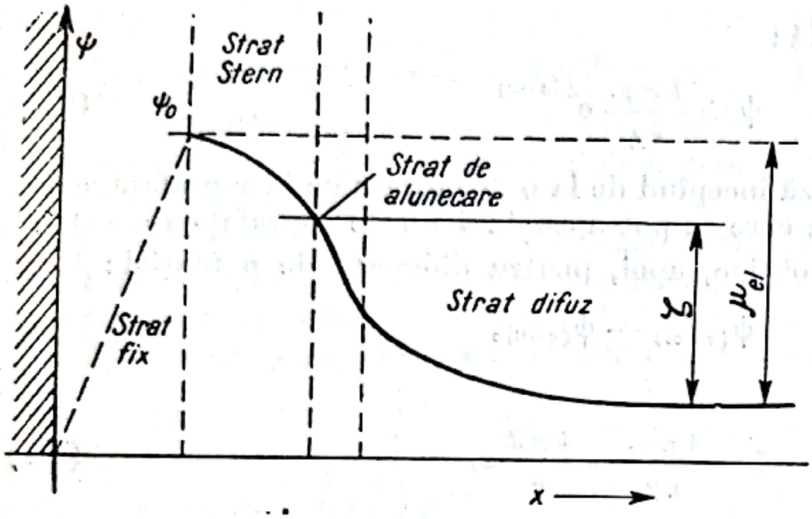


Fig. V.11. Variația potențialului superficial ψ cu distanta x conform teoriei stratului dublu Gouy-Stern. μ_{el} — potențialul electrotermodinamic; ς — potențial electrocinetic.

În fig. V.11 se rezumă discuția precedentă asupra structurii și potențialului stratului dublu (v. Cap. VIII).

Pe baza straturilor duble și a potențialului electrocinetic se pot explica și fenomenele electrice coloidale propriu-zise : electroforeza, electroosmoza, curenții de curgere și sedimentare, electroviscozitatea, conductivitatea superficială, efectele electrocapilare din gaze etc.

§ 3. ELECTROFOREZA ȘI EFECTUL DORN

a. Electroforeza. Acest fenomen de transport al coloizilor sub acțiunea curentului electric este fenomenul electric cel mai caracteristic și mai cunoscut din chimia coloizilor. Pe baza acestui fenomen se determină în mod curent semnul sarcinii solilor și valoarea reală a potențialului electrocinetic (§2). Aceste caracteristici, ale tuturor fenomenelor electrice coloidale sînt legate, la rîndul lor, de măsura vitezei de transport a coloidului, care se urmărește optic, prin două metode principale : metoda *micro-* sau *ultramicroscopică* (microelectroforeza) și *metoda stratului de separație mobil* sau *macroscopică* (macroelectroforeza).

Relația cantitativă dintre viteza de migrare electroforetică și potențialul ζ este diferită, după *natura electrică* și după *forma* particulelor care se supun fenomenului.

Cea dintîi teorie matematică a transportului electroforetic se datorește lui H e l m h o l z, fiind apoi completată de S m o l u c h o w s k i și P e r r i n.

[1]) Corespunzătoare interfeței celor două straturi care se comportă atunci ca două condensatoare legate în serie (v. Cap. VIII), a căror capacitate totală C va urma, în acest caz, relația cunoscută : $^1/C = {}^1C/_{Helm.} + {}^1/_G C_{oui.}$

Prin această teorie nu se ţine seamă nici de polaritatea particulelor şi nici de forma lor; de aceea, ea a fost completată ulterior cu teoria Debye-Hückel.

Relaţia lui Hückel. În cazul unor particule sferice, suficient de depărtate, aflate într-un mediu disociant, care le înconjoară ca un nor ionic (v. Anexa IV), viteza de electroforeză se poate calcula din condiţia de echilibru dintre forţele de frecare Stokes (în cazul unei mişcări uniforme, neturbulente) şi cîmpul electric de transport, după cum urmează:

$$6\pi r\eta v = s\,\varepsilon_s\,1, \tag{V.10}$$

unde ε_s este densitatea electrică superficială şi s — suprafaţa, celelalte notaţii avînd semnificaţia cunoscută.

În această relaţie, membrul al doilea reprezintă forţa electrică (intensitatea cîmpului) care echilibrează forţa Stokes din membrul întîi la o cădere de potenţial de 1 V/cm.

Întrucît ε_s, densitatea electrică superficială, este dată de relaţia de definiţie a capacităţii electrice C [relaţia (IV. 21) din Anexă]:

$$\varepsilon_s = \frac{C\zeta}{s}, \tag{V.11}$$

şi capacitatea electrică C, în cazul particular al unui strat sferic (armături), este [1])

$$C = \varepsilon r, \tag{V.12}$$

prin substituţie în relaţia (V.10) se obţine:

$$6\pi r\eta v = \varepsilon\zeta r$$

sau

$$v = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta}, \tag{V.13}$$

care este cunoscută sub numele de *relaţia lui Hückel.*

În această relaţie, v este viteza de migrare a particulelor coloide sferice, sau „mobilitatea electroforetică" sub acţiunea unui cîmp de 1 V/cm.

Se observă, că în demonstraţia de mai sus s-a făcut, pe lîngă ipotezele arătate, şi ipoteza implicită că toată sarcina electrică a sferei este concentrată în centrul acesteia. Or, atunci cînd dimensiunile nucleului nu mai sînt neglijabile în raport cu dimensiunile întregii particule (micelei), nici ipoteza concentrării sarcinilor într-un singur punct nu mai este valabilă şi viteza de electroforeză trebuie să se calculeze după o altă relaţie, cum este, de exemplu, relaţia Helmholz-Smoluchowski (v. mai jos).

Relaţia Helmholz-Smoluchowski. Această relaţie se stabileşte, în cazul particulelor mari, cînd grosimea stratului dublu poate fi neglijată în raport cu raza de curbură a suprafeţei respective şi atunci cînd cîmpul aplicat se poate însuma algebric cu cîmpul stratului dublu electric (H e n r y , 1931).

---

[1]) La această relaţie se ajunge pe baza relaţiilor fundamentale (IV. 14), (IV. 15) şi (IV. 21) din Anexă. Conform acestor relaţii $Q = CV$ şi $V = \frac{Q}{d\,\varepsilon}$, de unde considerînd $d = r$, se obţin, prin substituţie, relaţiile de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

În acest caz, H e m h o l z şi, mai tîrziu, S m o l u c h o w s k i au dedus, înainte de Hückel, o relaţe independentă de forma particulelor, plecînd de la ecuaţia fundamentală a curgerii laminare (Newton) :

$$F = \frac{\eta s v}{d}.$$

Apoi, pe baza aceleiaşi condiţii de echilibru dintre forţele de frecare şi intensitatea cîmpului, ca şi în cazul precedent, se obţine [1])

$$Fd = \eta sv = s \varepsilon_s E,$$

în care, înlocuind pe ε_s cu valoarea sa în funcţie de potenţialul respectiv ζ :

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon \zeta}{4 \pi d}$$

se obţine în final relaţia Helmholz-Smoluchowski :

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{4 \pi \eta l}, \qquad \text{(V.14)}$$

unde v este viteza sau mobilitatea electroforetică sub acţiunea unui cîmp cu intensitatea $H = \frac{E}{l}$ şi diferenţa de potenţial E.

Această relaţie care dă valori puţin mai mari decît formula lui Hückel (V.13), este valabilă şi în cazul particulelor alungite, cilindrice (bastonaşe), cum şi în cazul fenomenelor de transport al mediului de dispersie, electroosmoză sau curent de curgere, care vor fi tratate în continuare.

Pentru apă la temperatura de 25°C, relaţia de mai sus se poate da mai simplu sub forma :

$$\zeta = 12{,}85\ v, \qquad \text{(V.15)}$$

care se aplică cu rezultate bune la sistemele care conţin particule pseudocoloide (emulsii sau suspensii), vizibile la microscopul simplu. După Henry, „domeniul Smoluchowski" al electroforezei este determinat de valorile produsului $\chi r \geqslant 300$, iar în „domeniul Debye-Hückel" pentru valori $\chi r \leqslant 0{,}5$.

În mod cu totul general, pentru soluţii mai puţin diluate şi partucule cu dimensiuni intermediare cu o formă oarecare, ecuaţia vitezei de electroforeză se poate scrie sub forma :

$$v = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} C \qquad \text{(V.16)}$$

în care constanta C depinde de *diametrul*, de *forma* şi de *orientarea* particulelor coloide.

În unele cazuri, constanta C din ultima relaţie poate fi determinată şi din conductivităţile mediului γ' şi particulei γ, dar valorile cele mai exacte pînă în prezent au fost obţinute utilizînd criteriul propus de Henry (produsul χr). Întrebuinţînd valor le acestui parametru (χr), pentru diferite specii de particule cu profil circular (cilindric), s-a putut calcula, cu

[1]) Demonstraţie simplificată, după J. Perrin.

ajutorul funcţiilor Bessel, şi valori mai exacte ale potenţialului, în cazurile în care relaţiile (V.13) şi (V.14) nu mai pot fi aplicate. Mai puţin studiată pînă în pr zent este influenţa concentraţiei asupra vitezei de electroforeză. Din această cauză, cercetările teoretice asupra mecanismului fenomenului de electroforeză continuă încă şi în prezent.

Verificările experimentale ale diferitelor ecuaţii propuse se fac cu una dintre cele două metode de lucru menţionate la începutul acestui paragraf, şi anume metoda microelectroforezei şi metoda macroelectroforezei.

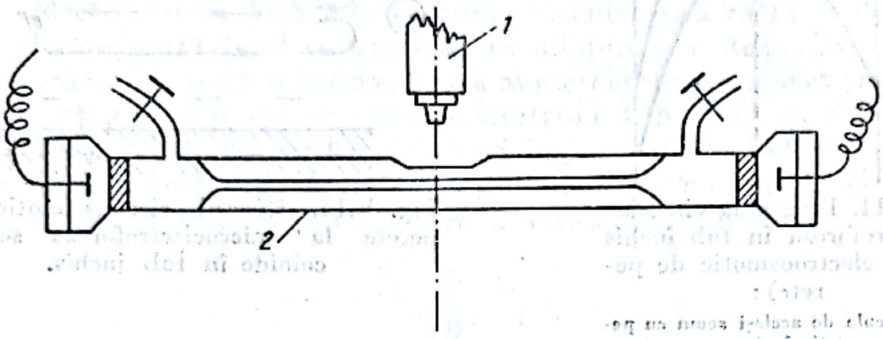


Fig. V.12. Tub de microelectroforeză deschis :
1 — microscop; *2* — celulă.

a) Determinările experimentale cu ajutorul metodei *microelectroforezei* se pot face, şi acestea, la rîndul lor, cu două feluri de aparate :
— celule de microelectroforeză deschise (fig. V. 12);
— celule de microelectroforeză închise (fig. V. 13).

De asemenea, celulele respective pot avea un profil circular (celule cilindrice) sau rectangular (cameră plană).

În toate cazurile, determinările microelectroforetice (care prezintă avantajul de a înregistra direct traiectoria şi, deci, viteza particulelor transportate) sînt afectate de o eroare sistematică, datorită unui *efect electroosmotic de perete*, (fig. V. 14), care în procedeele de macroelectroforeză este neglijabil, din cauza dimensiunilor mult mai mari ale frontului fazei mobile.

Această eroare se elimină, în practică, prin două metode :

1) efectuînd determinările numai la acea adîncime x la care viteza de electroosmoză (v_0 din fig. V. 15)

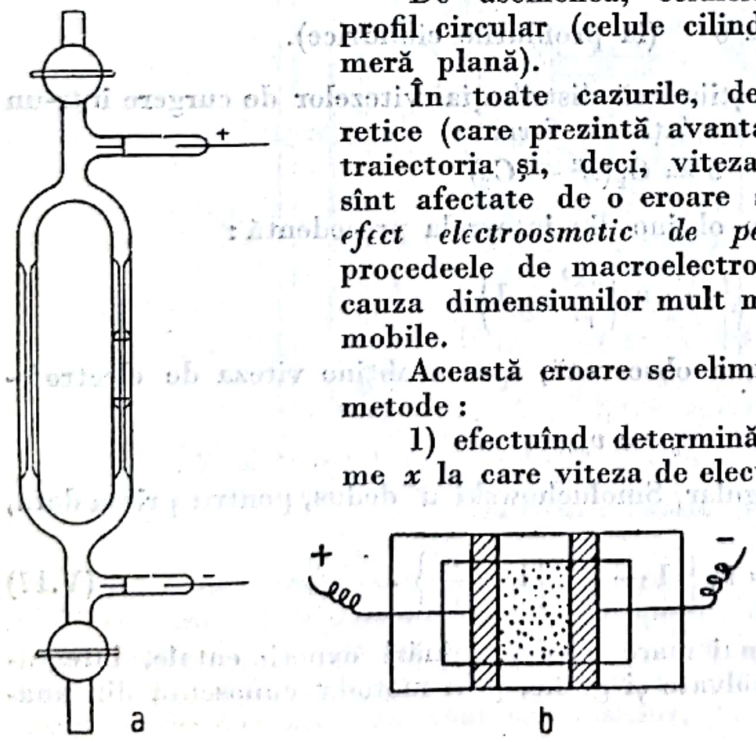


Fig. V.13. Celule de microelectroforeză închise;
a — cu profil circular (cameră cilindrică); *b* — cu profil rectangular (cameră plană) după Kruyt.

este egală şi de semn contrar cu viteza de reflux v_r (refluxul dizolvantului are loc în mod necesar în celulele închise, pentru a se menţine sistemul respectiv în regim staţionar;

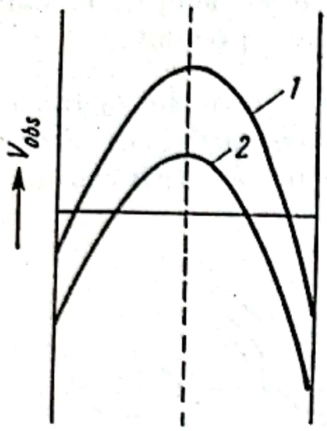


Fig. V.14. Diagrama vitezelor de electroforeză în tub închis (efectul electroosmotic de perete):

1 — particule de acelaşi semn cu peretele; *2* — particule de semn contrar; linia întreruptă reprezintă axa tubului.

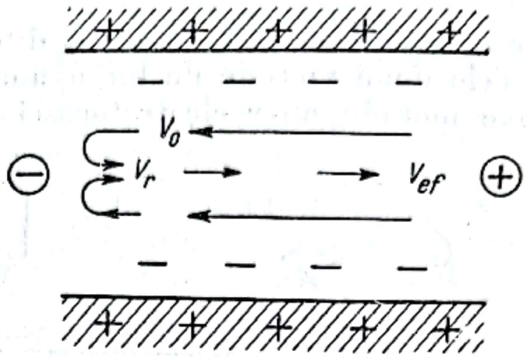


Fig. V.15. Efectul electroosmotic de perete la microelectroforeza soluţiei coloide în tub închis.

2) introducînd anumite corecţii, calculate matematic, din următoarea condiţie a curgerii staţionare:

$$\int v \cdot dx = 0 \qquad \text{(la profilurile rectangulare)}$$

sau

$$\int 2\pi x v dx = 0 \qquad \text{(la profilurile cilindrice).}$$

Astfel, în ultimul caz, ştiind că distribuţia vitezelor de curgere într-un tub cilindric este dată de o relaţie de forma:

$$v = C_1(x^2 - C_2)$$

C_1 şi C_2 fiind constante, se obţine din integrala precedentă:

$$v = v_0\left(\frac{2x^2}{r^2} - 1\right),$$

care se scade apoi din viteza observată, spre a obţine viteza de electroforeză *efectivă* (v_{ef}):

$$v_{ef} = v_{obs} - v.$$

Pentru profilul rectangular, Smoluchowski a dedus, pentru prima dată, relaţia asemănătoare:

$$v = v_0\left\{1 - 6\frac{x}{r}\left(1 - \frac{x}{r}\right)\right\}. \qquad \text{(V.17)}$$

Pe baza unui număr mai mare de determinări experimentale, integralele de la început pot fi rezolvate şi grafic, prin metoda cunoscută din analiza matematică.

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît, pentru $x = 0$, toate relaţiile precedente duc la valoarea $v = v_{osm}$, această metodă a fost aplicată şi la determinarea vitezelor de electroosmoză.

Cel mai mare avantaj al metodei microelectroforetice este faptul că permite studiul comportării coloizilor în mediul lor de dispersie iniţial ceea ce pentru coloizii naturali (proteine, seruri etc.) este de o importanţă foarte mare. Totuşi, metoda microelectroforetică a fost lăsată în urmă de metoda „deplasării stratului de separaţie", pentru avantajele mai mari ale acestei metode, care sînt arătate mai jos.

b) *Macroelectroforeza* (metoda stratului de separaţie mobil) se efectuează, ca şi microelectroforeza, în celule cu profil circular sau rectangular. Primele celule de electroforeză fiind o reproducere adaptată a dispozitivului cunoscut din electrochimie pentru determinarea numerelor de transport (H i t t o r f, 1853), toate aparatele moderne constau dintr-un tub în U cu diverse modificări şi completări, dintre care cele mai importante se referă la electrozii la care se aplică diferenţele de potenţial, alimentarea cu soluţie şi cu mediu de dispersie, şi sistemul de înregistrare a vitezei de mişcare.

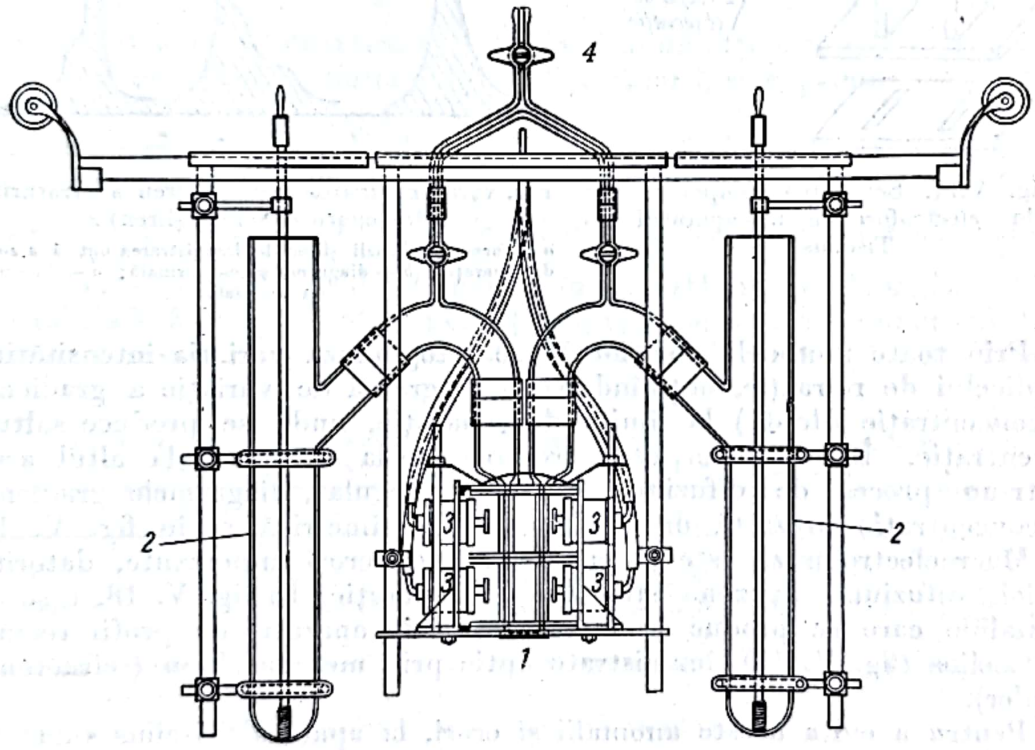


Fig. V.16. Aparatul de electroforeză Tiselius (schema părţii principale):
1 — celulă de electroforeză; *2, 2'* — electrozi reversibili; *3* — ferestre de observaţie; *4* — alimentarea cu dizolvant şi soluţie.

Atunci cînd pentru alimentarea cu curent se folosesc electrozi suplimentari — de obicei, reversibili, de-a doua specie, de Ag — , dispozitivul mai trebuie completat, pentru determinarea potenţialului real, şi cu un al doilea circuit, secundar, aplicat direct tubului de electroforeză (cum se procedează, de exemplu, la aparatul Tiselius, v. fig. V. 16).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru determinări precise, deplasarea stratului de separație dintre solul respectiv și dizolvantul său, care se adaugă pe la partea superioară (v. fig. V. 17), se înregistrează optic, prin aceleași metode aplicate și la sedimentare sau centrifugare: metoda de absorbție, metoda refractometrică a deplasării scalei (Svedberg-Pedersen) și metoda refractometrică Toepler-Tiselius (metoda șliren).

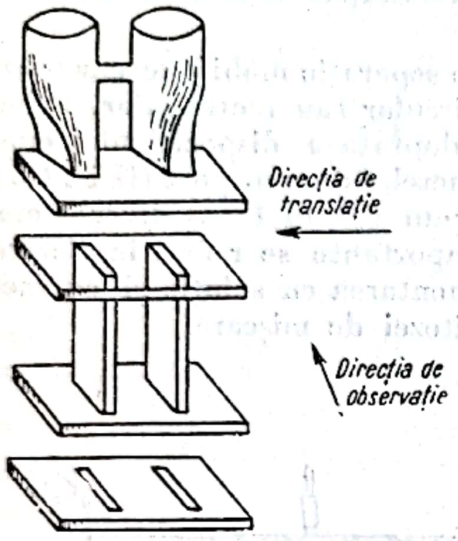


Fig. V.17. Separarea componentelor electroforetice în aparatul Tiselius.

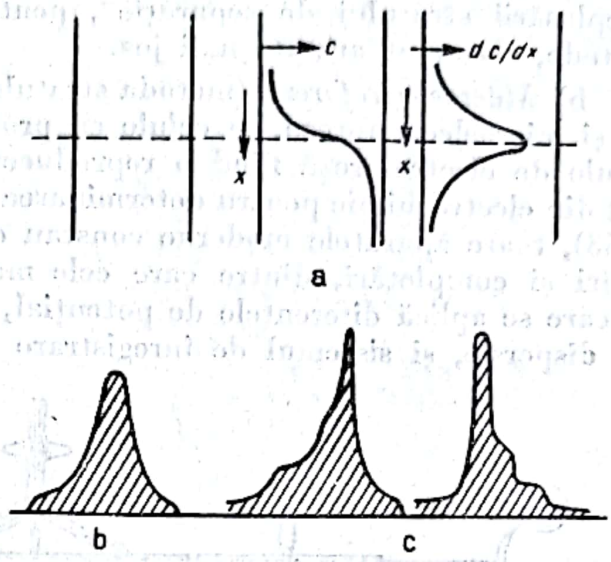


Fig. V.18. Formarea benzii șliren a straturilor de separație (efect șliren):
a — formarea benzii șliren la înregistrarea optică a zonei de separație; *b* — diagramă șliren normală; *c* — diagrame cu anomalii.

Prin toate metodele menționate se fotografiază variația intensității sau a indicelui de refracție, obținîndu-se o diagramă de variație a gradientului de concentrație (dc/dx) la limita de separație, unde se produce saltul de concentrație. În cazul în care trecerea de la un mediu la altul are loc printr-un proces de difuziune continuu, regulat, diagramele gradientului de concentrație prezintă un vîrf în poziție simetrică, ca în fig. V. 18, *b*.

Macroelectroforeza este și ea afectată de erori importante, datorite în special, difuziunii în zona stratului de separație. În fig. V. 18, *c* se arată anomaliile care se produc la electroforeza în aparatul cu profil rectangular Tiselius (fig. V. 18), înregistrate optic prin metoda șliren (refractometru Toepler).

Pentru a evita aceste anomalii și erori, la aparatul Tiselius s-au făcut cîteva îmbunătățiri: se termostatează instalația la temperatură joasă ($\approx 0°C$), la care variația densității cu temperatura ($d\rho/dt$) este practic nulă; se adaugă ca lichid secundar însuși produsul de dializă prelungită a coloidului, tamponat la un *p*H egal cu al solului respectiv pentru reducerea la minimum a „efectului de membrană", și se face înregistrarea prin cea mai perfecționată metodă optică (șliren).

Cu toate dezavantajele sale, metoda macroscopică prezintă avantajul de a permite să se determine, pe lîngă sarcina și potențialul cercetat, cu toate componentele acestuia, și alți parametri ca: neomogenitatea coloizilor mono-,

pauci- sau polidisperşi, acţiunile la suprafaţa de separaţie dizolvant-soluţie sau soluţie-soluţie şi, în aparatele mai noi, se permite chiar separarea, cu scop *preparativ*, a componentelor respective. Metoda macroelectroforetică este totodată singura metodă indicată în cazul *pseudocoloizilor* (suspensii, emulsii etc.) care sedimentează mai repede.

Sarcina diferitelor soluţii coloide se poate determina şi cu ajutorul unui dispozitiv mai simplu, numit *sonda electroforetică*, prin care se determină numai această caracteristică (v. fig. V. 19) pe baza modificărilor optice produse la electrodul de depunere.

Potenţialul electrocinetic rezultă din relaţiile (V.13) — (V.16).

Întrucît experienţele numeroase efectuate în ultimele decenii au dovedit că viteza de electroforeză v_e este sensibil egală, în limita erorilor experimentale, cu viteza de electroosmoză v_0, potenţialul ζ se calculează pe baza ecuaţiei lui Smoluchowski, singura valabilă şi pentru fenomenul de electroosmoză:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v_e}{\varepsilon} 9 \cdot 10^4, \qquad (V.18)$$

unde mobilitatea electroforetică v_e este dată în unităţi electrostatice la un gradient de potenţial de 1 V/cm, iar ζ se exprimă în volţi.

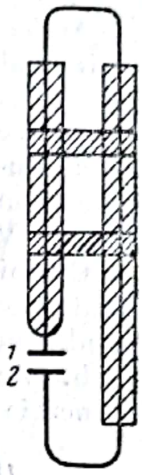


Fig. V.19. Sonda electroforetică:
1, 2 — electrozi între care are loc electroforeza.

În acest sens, în tabela V. 2 se prezintă, după determinări foarte precise, valorile potenţialului electrocinetic în unităţi arbitrare $\left(\frac{\zeta}{c}\right)$ pentru diferite valori ale *p*H-ului, în cazul electroforezei şi al electroosmozei alcoolului octadecilic despersat în apă (Ham şi Douglas, 1942).

În tabela V. 3 sînt prezentate potenţialele electrocinetice ale unor substanţe şi ale unor elemente mai cunoscute, determinate prin metoda electroforetică.

TABELA V.2

Variaţia cu *p*-H-ul a potenţialului electrocinetic ζ al dispersiilor de alcool octadecilic în apă, determinat prin metoda electroforezei şi electroosmozei[1])

*p*H	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ζ *electroforeză*	3,1	5,1	6,6	10,0	16,1	22,3	26,1	27,7	28,1	28,0
ζ *electroosmoză* [2])	2,9	4,9	6,4	10,2	16,4	22,0	26,1	27,9	27,9	27,9

1) Unităţi arbitrare $\left[\frac{\zeta}{c}\right] = \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Toţi solii sînt formaţi din particule cu un diametrul mediu de 0,50μ.

2) Determinări efectuate cu o membrană semipermeabilă din acelaşi produs.

TABELA V.3

Potenţialele electrocinetice ζ ale unor soli[1])

Substanţa	ζ, V	Substanţa	ζ, V	Substanţa	ζ, V
Au	—0,032	Pt	—0,044	FeO · OH	+0,052
Ag	—0,034	Pb	+0,018	SiO_2	—0,044
Bi	+0,016	As_2S_3	—0,089	Suspensie de argilă	—0,049
Fe	+0,023	$Fe(OH)_3$	+0,044	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	—0,053

1) Particulele solilor au diametrul < 100 mμ.

Scanned with OKEN Scanner

Afară de aplicațiile arătate, electroforeza se mai aplică, în tehnică, la purificarea caolinului și a argilei (industria ceramică), la acoperirea metalelor cu cauciuc (cauciucare), la acoperiri cu oxizi metalici (de exemplu alund), la fixarea agenților tensioactivi pe suprafață.

Aplicații deosebite are electroforeza în biologie și în chimia analitică, pentru analiza calitativă, cantitativă și chiar pentru separarea unor substanțe prețioase din amestecuri (amino-acizi, vitamine, zaharuri etc.).

În acest ultim scop, electroforeza se combină cu analiza cromatografică, efectuîndu-se pe coloane de umpluturi (electroforeza pe coloane) sau pe hîrtie, în mod analog cu cromatografia de adsorbție și cu cromatografia pe hîrtie (v. Cap. VII).

Combinarea metodei electroforetice cu analiza cromatografică oferă posibilitatea separării unor substanțe care nu mai pot fi obținute prin nici o altă metodă analitică sau preparativă.

b. Efectul Dorn. Fenomenul de electroforeză, fiind însoțit de un schimb de energie între energia electrică și energia cinetică de mișcare a particulelor coloide, este, teoretic, un fenomen reversibil, ca și electroliza (de care electroforeza se deosebește numai cantitativ și prin apariția potențialului suplimentar electrocinetic). Experimental, această proprietate a fenomenului de electroforeză se verifică prin fenomenul invers, numit *curent de sedimentare* sau *efect Dorn*, după numele descoperitorului (D o r n, 1878).

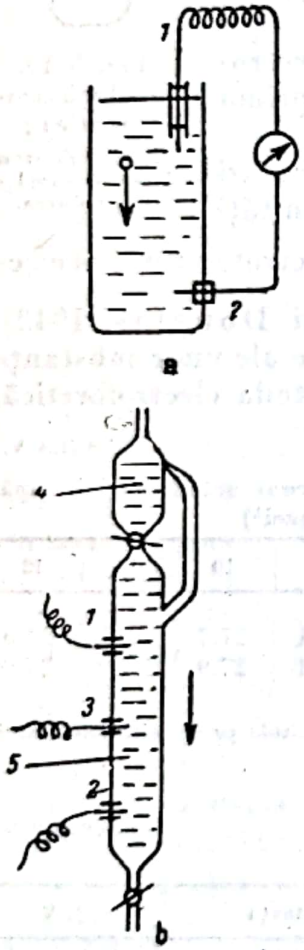


Fig. V.20. Determinarea experimentală a curentului de sedimentare:
a — schema aparatului inițial; *b*—aparat modern; *1, 2, 3* — electrozi; *4*—dizolvant; *5* — sol.

Aparatul folosit la determinarea curentului de sedimentare este reprezentat schematic în fig. V. 20, *a*.

Un aparat modern, perfecționat, de realizare a curentului de sedimentare, este aparatul *Quist-Washburn* (fig. V. 20, *b*).

În aceste aparate, curentul de sedimentare se realizează prin cădere liberă a particulelor și este măsurat la electrozii respectivi.

Potențialul curentului de sedimentare este proporțional cu viteza de sedimentare a particulelor coloide și este legat de acesta prin aceleași relații ca și viteza de electroforeză (relațiile [(V. 14) — (V. 16)].

Primele verificări cantitative ale relației lui Smoluchowski (V. 14), efectuate de J. S t o c k asupra sedimentării bioxidului de siliciu în nitrobenzen, au arătat că diferența de potențial rezultată este proporțională cu cantitatea de nisip care cade liber în mediul respectiv.

Verificări asemănătoare s-au efectuat și la sedimentarea în eter, în toluen și în alte lichide. Precauțiile cele mai mari la asemenea determinări trebuie luate la izolarea electrozilor, care trebuie să primească curentul format, fără a veni în atingere directă cu particulele respective.

Foarte accentuat se produce acest efect în cazul sedimentării aerosolilor, cercetările în acest sens fiind în curs (R. A u e r b a c h).

Scanned with OKEN Scanner

§ 4. ELECTROOSMOZA, CURENTUL DE CURGERE ŞI ALTE FENOMENE COLOIDALE ELECTROCAPILARE

a. Electroosmoza. Electroosmoza, descoperită în acelaşi timp cu electroforeza, de către fizicianul rus F. F. Reiss, este un fenomen electric coloidal tot atît de important şi de cunoscut ca şi electroforeza. După cum s-a amintit şi în paragraful precedent, electroosmoza este fenomenul reciproc al electroforezei, constînd în deplasarea mediului de dispersie prin pereţii membranelor semipermeabile, capilare, sub acţiunea curentului electric.

Afară de viteza de migrare a moleculelor mediului de dispersie, electroosmoza se mai caracterizează prin debitul de curgere al lichidului şi prin caracteristicile curentului aplicat în acest scop : intensitatea şi potenţialul.

De asemenea, întrucît fenomenul constă dintr-o difuziune selectivă, ca şi osmoza, el se mai caracterizează şi printr-o cădere de presiune, analogă presiunii osmotice, numită *presiune electroosmotică*. Această presiune se manifestă în exterior şi va fi studiată la fenomenul invers electroosmozei (curentul de curgere).

În acest caz, viteza de migrare nu mai poate fi calculată pe baza legii Stokes, ca în cazul fenomenului de electroforeză. De aceea, singura relaţie care rămîne valabilă pentru viteza de electroosmoză este relaţia Helmholz-Smoluchowski (V.14). Experienţele cantitative efectuate cu diferite instalaţii adecvate (fig. V.21) au demonstrat că viteza (liniară) de electroosmoză respectă relaţia (V.14) şi este proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată E, cu constanta dielectrică ε, cu potenţialul electrocinetic şi invers proporţională cu viscozitatea η şi cu distanţa dintre electrozi d.

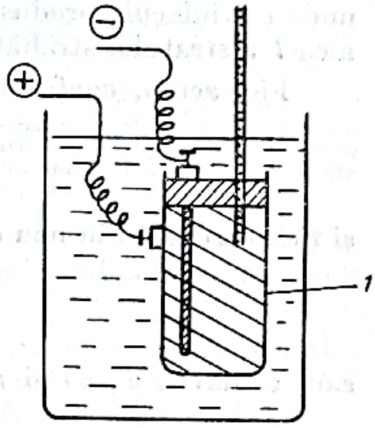


Fig. V.21. Transportul electroosmotic al apei printr-un sistem capilar :
1 — vas poros.

Stratul dublu electric al cărui potenţial ζ acţionează, în acest caz, asupra mobilităţii electroosmotice, este stratul dublu format la suprafaţa de separaţie a capilarelor respective (fig. V. 22).

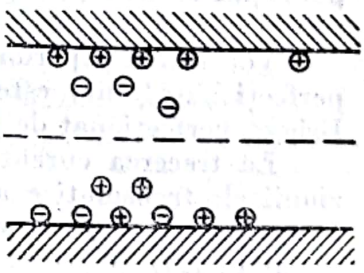


Fig. V.22. Stratul dublu electric al unei capilare.

Acest strat dublu se manifestă în toate fenomenele electrice coloidale, indiferent de felul sistemului. În cazul sistemelor capilare, cum sînt membranele, diafragmele, vasele poroase etc., stratul dublu poate fi pus în evidenţă cu ajutorul dispozitivului realizat pentru prima dată de Haber şi Klemensievicz (1911) şi cunoscut acum sub numele de *electrod de sticlă*.

Sticla subţire, ţinută cîtva timp în apă — cum este balonul electrodului de sticlă — devine permeabilă şi, datorită stratului dublu al sistemului capilar respectiv, poate constitui un electrod cu potenţial constant, care variază foarte regulat cu concentraţia ionilor de hidrogen din mediul înconjurător, pe baza difuziunii (electroosmozei) ionilor respectivi prin membrana capilară de sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

Intensitatea curentului de electroosmoză i şi presiunea electroosmotică p se deduc din relaţia amintită (V. 14), ţinînd seamă, respectiv, de legile lui Ohm şi Poiseuille, după cum urmează :

Fie, conform legii lui Ohm :

$$E = Ri = \frac{li}{\gamma s}, \tag{V.19}$$

unde l, s şi γ sînt respectiv : lungimea, secţiunea (cm^2) şi conductivitatea corpului considerat. Introducînd această relaţie în relaţia (V. 14) se obţine :

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta d} = \frac{\varepsilon \zeta l i}{4\pi\eta d \gamma s} = \frac{\varepsilon \zeta i}{4\pi\eta\gamma s}$$

sau

$$i = \frac{4\pi\eta\gamma s}{\varepsilon\zeta} \cdot v = \frac{4\pi\eta\gamma}{\varepsilon\zeta} V, \tag{V.20}$$

unde s-a înlocuit produsul sv cu debitul de lichid V şi s-a considerat lungimea l a stratului străbătut de curent, egală cu grosimea stratului dublu d.

Fie, acum, conform legii lui Poiseuille :

$$V = \frac{\pi r^4 p}{8\eta l} = vs$$

şi ţinînd seamă din nou de relaţia (V. 14) se obţine :

$$\frac{\pi r^4 p}{8\eta l} = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta d} s$$

sau, deoarece $d = l$ şi $\pi r^2 = s$ rezultă :

$$p = \frac{2\varepsilon\zeta E}{s}, \tag{V.21}$$

care arată că presiunea electroosmotică este proporţională cu diferenţa de potenţial aplicată, cu potenţialul ζ al stratului dublu respectiv şi invers proporţională cu secţiunea capilarelor prin care are loc difuziunea (osmoza).

Verificarea experimentală a acestor relaţii se face cu ajutorul unor aparate perfecţionate, cum este dispozitivul lui Perrin (fig. V. 23) sau aparatul lui Briggs, perfecţionat de Ham şi Douglas (fig. V. 24).

La trecerea curentului aplicat la electrozii *1* (fig. V. 23), procesul difuziunii electroosmotice a lichidului respectiv prin capilarele diafragmei poroase *2*, creează o presiune hidrostatică suplimentară, corespunzătoare diferenţei de nivel Δh.

Un rol foarte important în dispozitivele respective îl au *porozitatea* şi *semnul sarcinii* diafragmelor. Diafragmele de porţelan, de frită, de sticlă şi din alte materiale ceramice, au, în general, sarcină *negativă*. Diafragmele de oxid de aluminiu sînt *pozitive*. Diafragmele de carborundum, de hîrtie pergaminată, de celuloză, lînă, sînt neutre.

Conductivitatea optimă a diafragmelor de laborator în soluţie apoasă este de $3 \cdot 10^{-4} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Membranele din schimbători de ioni au o sarcină şi o conductivitate variabilă, determinată numai de ionii mobili ai schimbătorului respectiv, ceea ce permite împiedicarea efectului parazitar de electroosmoză internă la aplicaţiile tehnice ale acestora.

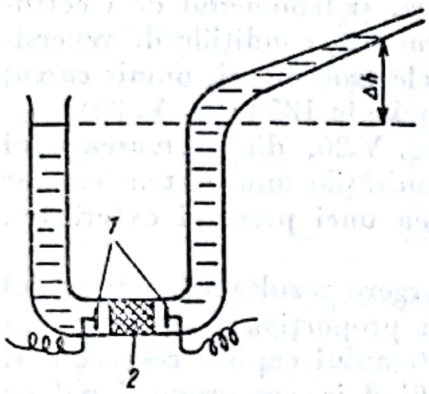


Fig. V.23. Dispozitiv pentru măsurarea presiunii electroosmotice (Δh):
1 — electrozi; *2* — perete poros sau umplutură capilară.

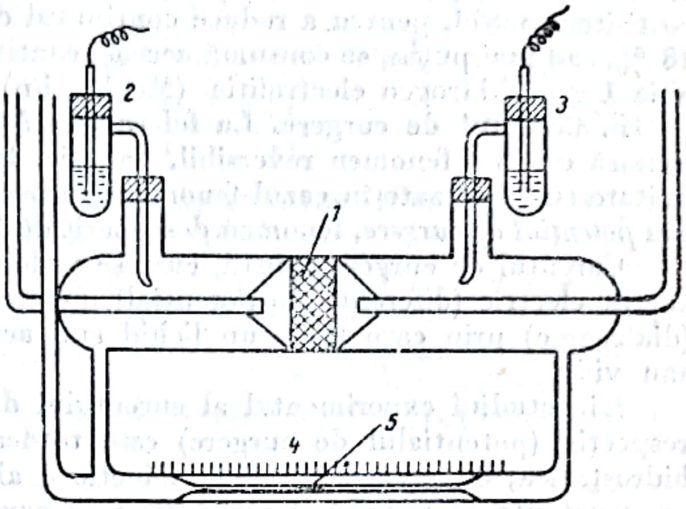


Fig. V.24. Celulă de electroosmoză, închisă:
1 — diafragma poroasă; *2, 3* — electrozi auxiliari de măsură a potenţialului de curgere; *4* — riglă gradată; *5* — capilară pentru măsurarea presiunii hidrostatice, prin deplasarea unei bule de aer aflată în interiorul capilarei.

Electroosmoza are numeroase aplicaţii tehnice, fiind confundată, de multe ori, şi cu electroforeza.

Astfel, procedeul clasic al lui Schwerin, pentru purificarea electroosmotică a caolinului (fig. V. 25) constă în realitate dintr-o electroforeză, deşi în tehnică se vorbeşte de „osmozarea" nămolului, sau de „caolin de osmoză" etc.

Electroosmoza are şi ca atare aplicaţii tehnice foarte importante, în construcţii, la deshidratarea fundaţiei construcţiilor hidrotehnice, a barajelor aluvionare, a digurilor etc., la fabricarea mecanizată a cărămizilor, pentru accelerarea procesului de tăiere a pastei. Se aplică apoi la deshidratarea turbei, a cleiului, a gelatinei, la impregnarea lemnului şi a altor materiale poroase, în agricultura mecanizată, pentru accelerarea procesului de sfărîmare a brazdelor cu pluguri mecanice prin aplicarea la cuţitul şi cormana plugului un curent electric continuu etc. Importante aplicaţii au electroosmoza şi celelalte fenomene elec-

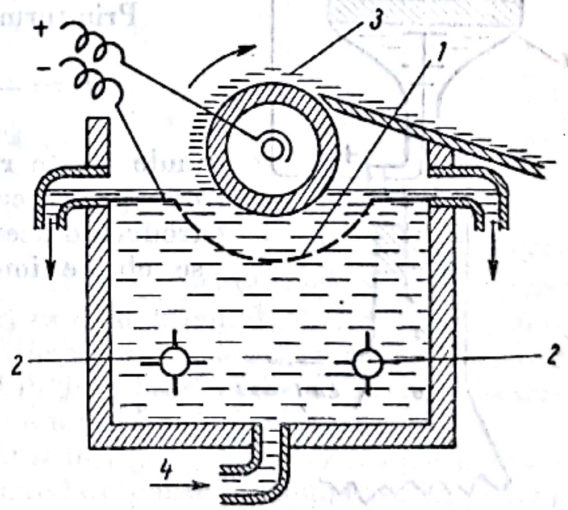


Fig. V.25. Maşina de electroosmoză industrială:
1 — sită de alamă; *2* — agitatoare; *3* — argilă purificată; *4* — ştuţ de alimentare.

trocapilare în biologie şi în medicină, la purificarea acidului silicic medicinal, a serurilor antidifterice, a antitoxinelor etc.

Procedeul electroosmotic, ca şi celelalte procedee bazate pe fenomenele electrocapilare, prezintă avantajul că este foarte eficient, uşor de aplicat şi puţin costisitor. Astfel, pentru a reduce conţinutul de apă din 700 kg argilă pînă la 18 %, sau mai puţin, se consumă aceeaşi cantitate de curent cu care se depune abia 1 g de hidrogen electrolitic (Mc B a i n).

b. Curentul de curgere. La fel ca electroforeza, şi fenomenul de electroosmoză este un fenomen reversibil, teoretic. În practică, condiţiile de reversibilitate sînt realizate în cazul fenomenului invers electroosmozei, numit *curent* sau *potenţial de curgere*, fenomen descoperit de Quincke în 1859 (fig. V. 26).

Curentul de curgere constă, cum se vede în fig. V.26, din formarea unui curent electric (diferenţa de potenţial) între extremităţile unui sistem capilar (diafragme) prin care trece un lichid sub acţiunea unei presiuni exterioare, sau vid.

Din studiul experimental al curentului de curgere rezultă că potenţialul respectiv (potenţialul de curgere) este totdeauna proporţional cu presiunea hidrostatică, cu potenţialul electrocinetic ζ al sistemului capilar respectiv şi cu constanta dielectrică a mediului care curge, fiind invers proporţional cu viscozitatea şi conductivitatea lichidului.

Pentru a stabili o relaţie matematică între aceşti parametri şi potenţialul de curgere, Helmholz observă că, în regim staţionar, curentul galvanic $i = \frac{E s \gamma}{l}$ [relaţia (V. 19)] trebuie să egaleze curentul superficial, adică :

$$E s \gamma / l = 2 \pi r v e, \qquad \text{(V.22)}$$

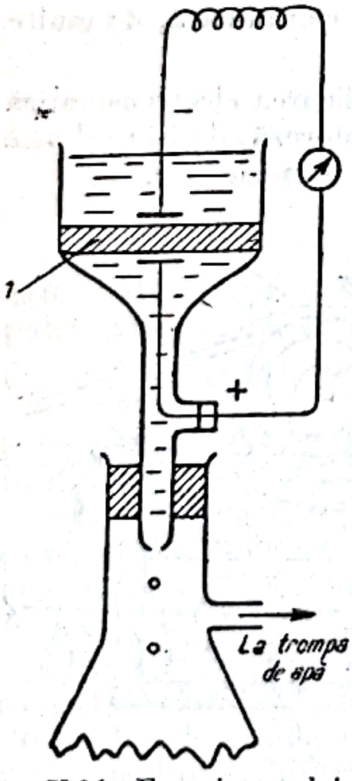


Fig. V.26. Experienţa lui Quincke asupra potenţialului de curgere : *1* — diafragma poroasă.

unde e are aceeaşi valoare cu ε, dat de relaţia fundamentală (V.6) a potenţialului electrocinetic (superficial), iar v, de relaţia fundamentală a curgerii laminare (Newton).

Prin urmare :

$$F = - \eta s \frac{v}{l} = - \frac{\eta v}{l} 2 \pi r l = \pi r^2 p,$$

unde r este raza capilarei, l — lungimea capilarei şi p — presiunea, celelalte notaţii fiind cunoscute. Introducînd aceste valori ale lui e şi v în relaţia (V. 22) se obţine imediat :

$$v = \frac{2 \pi r E \gamma}{\varepsilon \zeta} = \frac{pr}{2 \eta}$$

sau : (V.23)

$$E = \frac{p \varepsilon \zeta}{4 \pi \eta \gamma},$$

relaţia *potenţialului de curgere*, care a fost verificată şi experimental.

Comparînd această relaţie cu relaţia presiunii electroosmotice (V. 21), s-ar părea că ea este diferită de acea relaţie, nemaifiind dedusă pe baza legii lui Poiseuille, ca relaţia (V. 21).

Se poate arăta însă că, de fapt, relaţiile (V. 23) şi (V. 21) *sînt una şi aceeaşi relaţie.*

În adevăr, fie din nou relaţia (V. 21) a presiunii electroosmotice :

$$p = \frac{2\varepsilon\zeta E}{s} = \frac{2\varepsilon\zeta E}{2\pi r l} = \frac{\varepsilon\zeta E}{\pi r l} \qquad \text{(V.21)}$$

(unde s-a înlocuit s cu $2\pi rl$) ; ţinînd seamă, şi în acest caz, de condiţia de staţionaritate a curentului — pusă de Helmholz — se obţine :

$$2\pi r e v = \frac{Es\gamma}{l} = \pi r^2 \frac{E\cdot\gamma}{2r}$$

unde s-a considerat suprafaţa secţiunii transversale $s = \pi r^2$ şi lungimea stratului electric $l = 2r$.

Înlocuind în ultima relaţie pe e şi v cu valorile lor date, respectiv, de relaţiile (V. 6) [1]) şi (V. 14), se obţine mai departe :

$$2\pi r \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi d} \cdot \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \cdot \frac{E}{l} = \pi r^2 \cdot \frac{E\gamma}{2r}$$

sau, simplificînd :

$$\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{d\eta l} = \gamma$$

şi împărţind această relaţie, membru cu membru, cu prima relaţie (p) :

$$\left(\frac{\varepsilon\zeta}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{d\eta l} \cdot \frac{\pi r l}{\varepsilon\zeta E} = \frac{\gamma}{p}$$

şi în final (pentru $d = r$) :

$$E = \frac{\varepsilon\zeta p}{4\pi\eta\gamma} \cdot \qquad \text{(V.23)}$$

Cele două relaţii (V. 23) şi (V. 21) sînt deci, în fond, una şi aceeaşi relaţie.

Verificarea experimentală a relaţiei (V.23) se poate face cu dispozitive asemănătoare celui folosit şi de Quincke, în care sistemul capilar (diafragma) poate fi înlocuit cu o singură capilară de dimensiuni riguros cunoscute.

În fig. V. 27 s-a reprezentat o astfel de instalaţie, realizată prin perfecţionările succesive aduse de K r u y t, F r e u n d l i c h şi R o n a.

Potenţialul se măsoară în modul arătat în figură, prin doi electrozi reversibili *1* şi *2*, care se conectează în continuare la o punte de compensaţie, pentru măsura precisă a f.e.m. respective (nereprezentată în figură).

[1]) Potenţialul e are aceeaşi valoare ca ε_s din relaţia (V. 6).

Cercetările efectuate cu ajutorul acestui dispozitiv au confirmat relațiile stabilite. Din relația (V. 20) a curentului de electroosmoză și din relația (V. 23) a potențialului de curgere rezultă evident:

$$E\,i = \frac{\varepsilon\,\zeta\,p}{4\,\pi\,\eta\,\gamma} \cdot \frac{4\,\pi\,\gamma\,\eta\,V}{\varepsilon\,\zeta} \text{ sau } \frac{V}{i} = \frac{E}{p}.$$

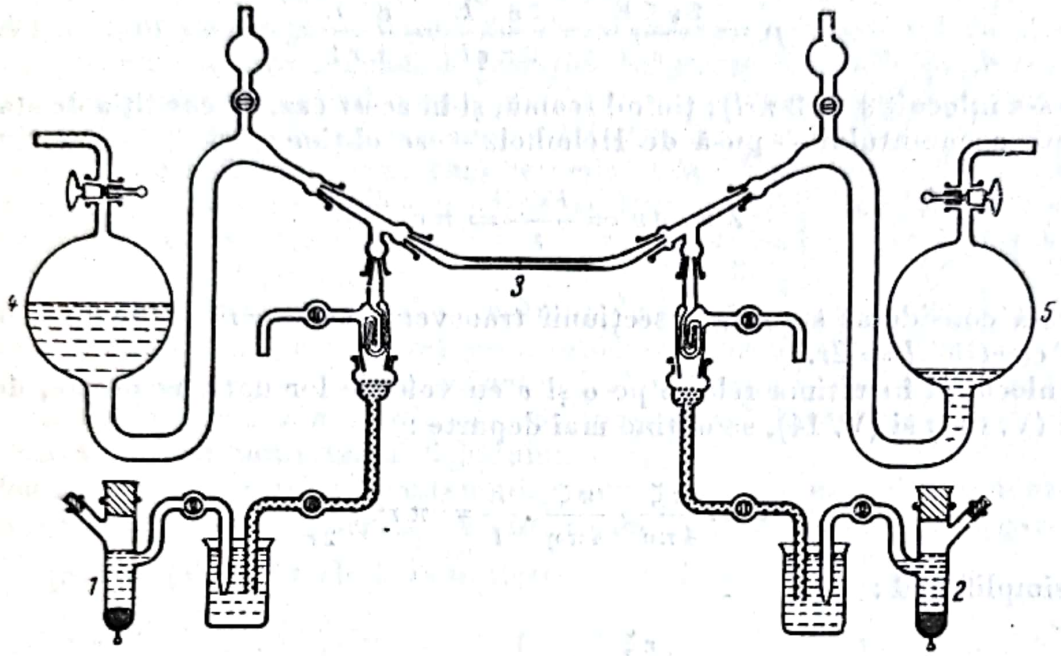


Fig. V.27. Instalația de determinare a potențialului de curgere, după H. Freundlich și Rona.

Iată, ca exemplu, verificarea acestei ultime egalități, efectuate de Freundlich (tabela V. 4).

TABELA V.4

Verificarea experimentală a relațiilor Helmholz-Smoluchowski (V.20) și (V.23) pentru curentul de electroosmoză și curentul de curgere

Soluția	$ZnSO_4$			$CdSO_4$		$CuSO_4$	
	0,174 m	0,0261 m	0,0348 m	0,0195 m	0,0390 m	0,04 m	0,08 m
V/i	0,360	0,382	0,346	0,582	0,116	0,385	0,233
E/p	0,352	0,379	0,344	0,588	0,115	0,385	0,237

Ipotezele făcute la deducerea relațiilor matematice respective nu permit, însă, aplicarea acestor relații decît în cazul capilarelor suficient de mari. Din această cauză, și abaterile determinărilor experimentale cresc cu micșorarea razei capilarelor și, la valori foarte mici ale acestor raze, metoda devine inaplicabilă.

c. **Conductibilitatea superficială.** Egalitatea dintre curentul galvanic care trece printr-o soluție coloidă sau o suspensie și curentul superficial are loc, cum s-a arătat anterior, numai la stabilirea regimului staționar (echilibru). În timpul

procesului propriu-zis (electroforeză, electroosmoză etc.), aşa cum a observat prima dată S m o l u c h o w s k i, egalitatea respectivă nu se mai menţine. În urma mişcării particulelor sau a mediului, o parte a stratului dublu este antrenată spre unul dintre electrozi şi o altă parte, spre electrodul opus, totul manifestîndu-se sub forma unui curent superficial, care conferă stratului respectiv şi o anumită conductibilitate, pe care Smoluchowski a numit-o *conductibilitate superficială*.

Raportul dintre curentul superficial i_s şi curentul galvanic i se deduce imediat din relaţiile precedente scriind, cu aceleaşi notaţii folosite şi la deducerea relaţiei (V. 23):

$$i = \gamma s \frac{E}{l}$$

şi

$$i_s = 2\pi r e v = 2\pi r \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi l} \cdot \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi \eta} \cdot \frac{E}{l}$$

de unde se deduce raportul căutat:

$$\frac{i_s}{i} = \left(\frac{\varepsilon \zeta}{4\pi}\right)^2 \frac{\omega}{\gamma s \eta l}, \qquad \text{(V.24)}$$

unde s-a notat cu $\omega = 2\pi r$ lungimea circumferinţei capilarelor. Relaţia (V. 24), cunoscută şi ea sub numele de *relaţia lui Smoluchowski*, arată că intensitatea curentului superficial şi, deci, conductivitatea stratului respectiv creşte proporţional cu potenţialul electrocinetic ζ şi cu gradul de dispersie.

Pentru sisteme cu particule mari (emulsii, suspensii), conductivitatea se calculează din relaţia lui Freundlich:

$$\gamma = \frac{4\pi \nu \eta r (r + \delta) v^2}{N \delta}, \qquad \text{(V.25)}$$

în funcţie de concentraţia particulelor ν şi de grosimea stratului dublu δ.

Conductivitatea superficială a fost studiată amănunţit mai de mult de J. S t o c k şi, mai recent, de N. N. S e m e n o v şi N. M. C h i r k o v, după cum s-a menţionat şi mai înainte.

Valori foarte mari, anormale, capătă conductivitatea electroliţilor coloidali concentraţi în special în cîmpuri de înaltă frecvenţă (v. pierderea dielectrică, mai jos.)

Prezenţa unui strat electric superficial independent este dovedită şi de o altă experienţă, care a stat la baza procedeului de depunere galvanică, numit *electrostenoliză* (B r a u n, 1891).

Dacă la electroliza unei sări metalice (Ag, Cu, Au etc.) se separă cele două compartimente (anod şi catod) printr-un tub capilar sau printr-o membrană capilară, cationii din soluţie se descarcă pe pereţii capilarei sau ai membranei respective, formînd un depozit metalic analog unei depuneri galvanice. Explicaţia acestui fenomen, dată de C o h e n, se bazează tocmai pe formarea stratului electric superficial, care va avea, în acest caz, o sarcină negativă capabilă să descarce cationii, care trec prin capilarele respective în felul arătat.

d. **Electroviscozitatea.** Analog cu conductivitatea, viscozitatea sistemelor coloidale sau a altor sisteme capilare se modifică, de asemenea şi în special *creşte*, în urma fenomenelor de electroosmoză, de electroforeză etc.

Scanned with OKEN Scanner

Această creştere a viscozităţii soluţiilor este provocată şi de curentul de curgere la suprafaţa de separaţie a corpurilor aflate în prezenţa unui sistem capilar, fiind numită *electroviscozitate.*

Pentru sistemele pseudocoloide, Smoluchowski a propus şi în acest caz o relaţie empirică, asemănătoare ecuaţiei lui Einstein:

$$(\eta_{sp}/\mathcal{V}) = 2{,}5\left[1 + \left(\frac{\zeta\,\varepsilon}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{\gamma\,\eta_0\,a^2}\right], \qquad \text{(V.26)}$$

unde η_{sp}, $\mathcal{V}$ şi a au semnificaţiile din relaţia lui Einstein a viscozităţii soluţiilor (v. Cap. III). O relaţie asemănătoare a fost propusă şi mai recent de K r a s n y-E r g e n, dar verificările experimentale, care ar trebui să arate o creştere a viscozităţii cu potenţialul ζ sînt încă insuficiente.

Sarcina electrică influenţează, de asemenea, şi viscozitatea coloizilor amfoteri (proteine) care, în preajma punctului izoelectric $\zeta \to 0$, ajunge la o valoare minimă, avînd valori considerabil mai mari la pH mai mic sau mai mare decît acest punct (H a r d y, 1906).

c. **Pierderile dielectrice.** Structura bifazică a sistemelor coloide şi, în general, a oricărui sistem dispers, dielectric conferă acestor sisteme, şi în curentul alternativ, proprietăţi caracteristice, dintre care cea mai importantă este fenomenul numit al *pierderilor dielectrice.*

Acest fenomen constă, experimental, dintr-o creştere anormală a pierderilor ohmice (sub formă de efect Joule etc.), la trecerea curentului alternativ printr-un dielectric; această creştere este proporţională cu frecvenţa curentului respectiv, pînă la un maxim dat, pentru fiecare temperatură (fig. V. 28).

Fenomenul se produce, în special, cu dielectricii solizi (răşini, geluri şi alte sisteme disperse solide) şi a fost explicat prima dată de W a g n e r, tocmai pe baza structurii binare a dielectricilor respectivi. Reciproc, fenomenul poate servi pentru a obţine, prin studiul său, date, uneori destul de preţioase, asupra structurii materialelor respective. De aceea, el este studiat curent, prezentînd o importanţă din ce în ce mai mare în tehnica răşinilor şi a materialelor plastice.

Orice sistem dispers poate fi considerat ca un cuplu de două rezistenţe (v. fig. V. 29) diferite, legate în serie.

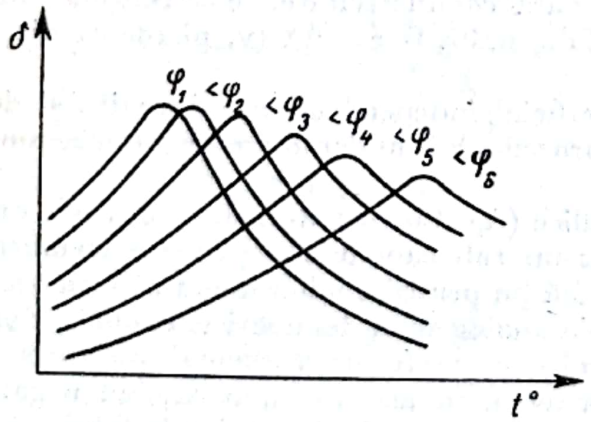


Fig. V.28. Variaţia factorului de pierderi dielectrice δ cu temperatura şi cu frecvenţa curentului alternativ φ [v. şi relaţia (IV.26) din Anexă].

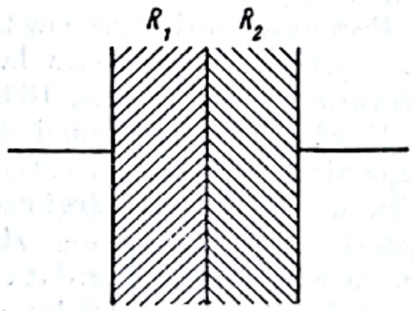


Fig. V.29. Modelul simplificat al unui dielectric bifazic (sistem dispers):

R_1, R_2 — rezistenţe reprezentînd cei doi dielectrici.

În mod întîmplător, curentul care trece prin aceste două rezistenţe poate avea o astfel de valoare, încît să satisfacă proporţia :

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

şi atunci, evident, deoarece conform legii Ohm :

$$i_1 = \gamma_1 e_1 \text{ şi } i_2 = \gamma_2 e_2$$

şi :

$$i_1 = i_2.$$

Dar cum această situaţie nu se prezintă decît foarte rar, în mod cu totul general $i_1 \neq i_2$ şi sistemul se comportă ca un cuplu de două rezistenţe diferite, legate în serie.

Or, se ştie că, la trecerea curentului alternativ, printr-un asemenea sistem, se produce un defazaj diferit de 90° între vectorul intensităţii şi vectorul tensiunii (care este în avans faţă de intensitate), echivalînd cu efectul produs de o rezistenţă ohmică legată în serie cu o capacitate. Defazajul produs, în acest caz, se exprimă, în electricitate, prin unghiul sau factorul de pierderi δ, egal cu complementul unghiului de fază respectiv φ. Prin analogie, deoarece şi în cazul unui dielectric bifazic se produc pierderi ohmice, datorite rezistenţei respective, dielectricii se caracterizează şi ei printr-un unghi sau *factor de pierderi dielectrice*.

Excesul de sarcini care apare în acest caz într-una din cele două faze aflate în contact se localizează la suprafaţa lor de separaţie şi pierderile dielectrice vor fi cu atît mai mari, cu cît această suprafaţă de separaţie (suprafaţă specifică) va fi mai mare.

Pierderea de putere pe unitatea de lungime a conductoarelor în care au loc asemenea fenomene se numeşte în tehnică, factor de atenuare. Factorul de atenuare F_a este proporţional cu rădăcina pătrată a frecvenţei f şi a factorului de pierdere dielectrică δ sau, global, cu produsul acestor mărimi :

$$F_a = K\sqrt{f \operatorname{tg} \delta}. \qquad (V.27)$$

Cele mai mici pierderi dielectrice le au polimerii hidrocarburilor (la care şi polarizarea este minimă), dar şi la acestea pierderile dielectrice sînt accentuate de prezenţa impurităţilor şi a adaosurilor. Astfel factorul de pierdere al polistirenului pur este de 0,00017, în timp ce al polistirenului tehnic este de 0,00043, iar al polistirenului cu 0,1% adaosuri de polimerizare ajunge la 0,00051.

În tabela V. 5 se dau pierderile dielectrice ale principalilor izolanţi cunoscuţi.

TABELA V.5

Pierderile dielectrice ale unor dielectrici cunoscuţi

Dielectricul	tg δ
Cuarţ	0,0001
Mică	0,0002
Chihlimbar	0,0050
Ebonită	0,0065

f. **Fenomene electrocapilare în gaze.** Substanţele solide şi lichide dispersate în aer sau în alte gaze, sub formă de aerosoli, deşi nu sînt purtătoare ale unui strat dublu propriu-zis, asemănător stratului dublu format la interfaţa lichid-solid, au o mare capacitate de adsorbţie a sarcinilor libere din mediul înconjurător. În consecinţă ele se încarcă cu elec-

Scanned with OKEN Scanner

tricitate la tensiuni foarte înalte şi sînt capabile să producă descărcări şi alte fenomene electrice atmosferice, foarte interesante.

Deosebit de aceste fenomene, care au loc sub acţiunea unui corp sau a unei sarcini externe, o asemenea încărcare se mai poate produce şi în mod spontan, la pulverizarea, în anumite condiţii, a lichidelor, fenomen cunoscut sub numele de *efectul* sau *fenomenul baloelectric*.

În fig. V.30 este reprezentată o instalaţie modernă de studiu a baloelectricităţii în care se pulverizează cu aer comprimat diferite lichide.

Fenomenul, deşi nu a fost încă explicat cantitativ, se datoreşte încărcării diferite a particulelor de aerosol mai mici, care preiau tot excesul de sarcini (ioni) care eventual s-au găsit în lichid, în momentul pulverizării. Particulele mai mari, care posedă un exces de energie superficială inferior, preiau şi un număr de sarcini electrice mai mic, conform relaţiei (V.2), rămînînd încărcate cu electricitate de semn contrar. Fenomenul este influenţat mult de urmele de electroliţi, ceea ce dovedeşte şi justeţea ipotezei de mai sus.

Un alt fenomen electrocapilar în gaze, foarte important prin aplicaţiile sale, este fenomenul de *coagulare electrică* a aerosolilor, sau „efectul Cottrell", pe care se bazează filtrele de aerosoli cu acelaşi nume, care vor fi descrise în capitolul despre aerosoli (Cap. X).

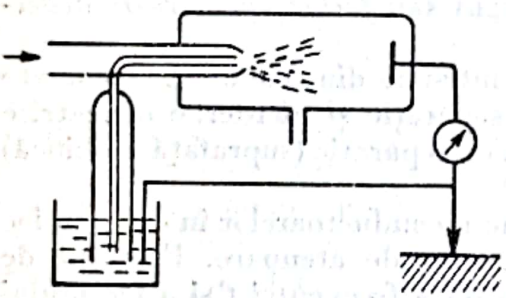


Fig. V.30. Aparat pentru măsurarea baloelectricităţii (după Malarski).

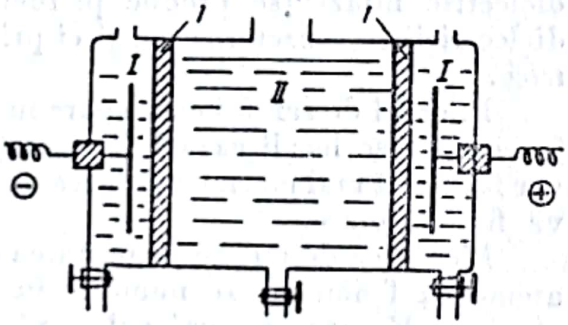


Fig. V.31. Electrodializor (schemă de principiu).

g. **Electrodializa, electroultrafiltrarea şi electrodecantarea.** În paragrafele precedente s-au amintit, la fiecare dintre fenomenele electrice coloidale studiate, şi unele aplicaţii mai importante.

Cele mai importante aplicaţii le au fenomenele electrice coloidale, chiar la prepararea, purificarea şi separarea soluţiilor coloide de alte soluţii.

O astfel de metodă, bazată pe fenomenele de dializă, electroosmoză şi electroliză este *electrodializa*.

Electrodializorul simplu (fig. V.31) este format din trei compartimente; cele două compartimente laterale *I* sînt separate prin două membrane dializante *1* de compartimentul central *II*, unde se introduce solul brut. Acest electrodializor este înlocuit în prezent, din ce în ce mai mult, cu electrodializorul rapid, centrifugal, în care acţiunea cîmpului electric este accelerată de agitarea produsă prin rotirea compartimentului mijlociu, intermediar, unde se găseşte introdus solul supus purificării (fig. V.32).

Deşi această metodă este numită şi ea adeseori, metoda „electroosmotică", electroosmoza are un rol foarte mic, acţiunea principală fiind exercitată de

fenomenul de electroliză şi dializă prin porii membranei. Totuşi, şi electroosmoza poate avea un rol *negativ*, prin difuzarea apei în compartimentul catodic, ceea ce împiedică prin pozitivarea membranei respective (v. electroosmoza). De asemenea, trebuie împiedicată şi formarea unei pile de concentraţie între compartimente, ceea ce se realizează tot prin folosirea de membrane pozitive. De aceea, aceste membrane şi membranele neutre sînt cele mai adecvate la electrodializa în prezenţa apei.

Cu ajutorul electrodializei, timpul de dializă se scurtează de 10—20 de ori, reducîndu-se şi mai mult prin electrodializa „rapidă".

O altă modificare importantă s-a adus electrodializei prin combinarea ei cu decantarea, în metoda numită *electrodecantare*.

În această metodă, solul din compartimentul intermediar *1* al dializorului (fig. V.33) este supus concomitent şi unui proces de decantare, prin intervenţia fenomenului de electroforeză. Fracţiunile grele ale solului sînt astfel separate la partea nferioară *2* a aparatului, iar cele uşoare sînt antrenate la partea superioară şi sînt evacuate prin tubul *3*. Această metodă a căpătat o largă aplicare, deoarece permite, în acelaşi timp cu purificarea coloizilor, fracţionarea, concentrarea şi păstrarea fracţiunilor omogene ale coloidului purificat.

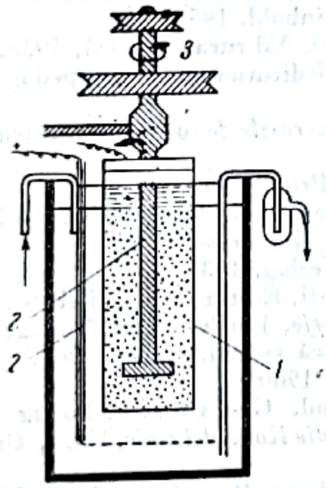


Fig. V.32. Electrodializor rapid (centrifugal):
1 — membrană; *2* — electrozi; *3* — dispozitiv de rotire.

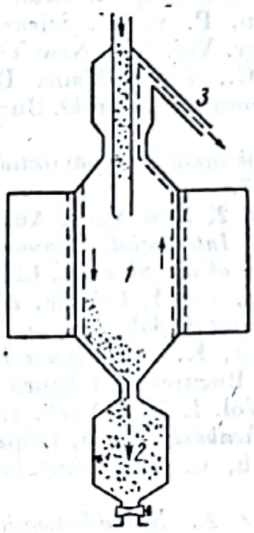


Fig. V.33. Aparatul de electrodecantare continuă „Pauli" (săgeţile arată zonele de electroforeză).

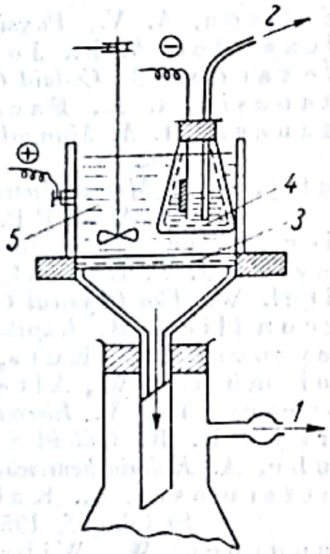


Fig. V.34. Dispozitiv de laborator pentru electroultrafiltrarea coloizilor:
1,2 — spre compartimentele laterale; *3,4* — membrane; *5* — soluţia de filtrat.

Astfel se separă, din latexul de cauciuc natural, latexul pur mai uşor, de soluţia mai grea a substanţelor proteice, care se extrag pe la partea inferioară a aparatului.

Solii de acid silicic, Au, Pt, As_2S_3, Sb_2S_3, $FeO \cdot OH$, $CrO \cdot OH$, substanţele albuminoide, sînt purificate foarte bine prin această metodă şi, în acelaşi timp, sînt stabilizate, îndepărtîndu-se automat excesul de stabilizator.

Dintr-un sol de aur cu concentraţia de 50 mg/l, P a u l i, autorul metodei a obţinut soli conţinînd pînă la 4 000 mg/l.

Scanned with OKEN Scanner

O altă modificare a electrodializei, aplicată de asemenea la purificarea şi concentrarea solilor, este combinarea acestui proces cu ultrafiltrarea. Metoda rezultată astfel se numeşte *electroultrafiltrare*. Ca şi prin electrodecantare, prin electroutrafiltrare se obţine o eficacitate mai mare a electrodializei, îmbinîndu-se avantajele acesteia cu avantajele ultrafiltrării descrise în Cap. II.

În procedeele obişnuite de electroultrafiltrare, filtrarea se face prin aspiraţie (vid) numai la unul sau la ambele compartimente laterale ale dispozitivului. Diafragmele simple de dializă se înlocuiesc, la acest procedeu, cu membrane filtrante (filtre propriu-zise) cu dimensiuni adecvate, montate de obicei orizontal.

În fig. V.34 se reprezintă schema unui electroultrafiltru cu aspiraţie la ambele compartimente laterale.

Se pot realiza şi alte dispozitive, cu două baloane filtrante separate, care se scufundă în acelaşi timp în solul brut etc.

BIBLIOGRAFIE

Adamson, A. V., *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Interscience, 1960.
Alexander, A. E., Johnson, P. *Colloid Science*. Oxford, Clarendon Press, 1950.
Alexander, J. *Colloid Chemistry*. Vol. VII, New York, Reinhold, 1950.
Atanasiu, I. A., Facsko, G., *Electrochimie*. Bucureşti, Editura tehnică, 1958.
Atanasiu, I. A. *Manual de electrochimie generală*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1963.
Bally, R. J. *Metode electrice de îmbunătăţire a pămîntului în lucrările de construcţie*. Bucureşti, Ed. Acad. R.P.R., 1957.
Bier Milan, *Electrophoresis*. Ed. 2, New York, Academic Press, 1960.
Davies, J. T. Rideal, F. K. *Interfacial Phenomena*. New York, Acad. Press, 1963.
Eitel, W. *The Physical Chemistry of the Silicates*. Chicago, Univ. Press, 1952.
Freundlich, H. *Kapillarchemie*. Vol. I, Leipzig, Akad. Verlag, 1930.
Heyrovsky, J., Kuta, J. *Tratat de polarografie*, Bucureşti, Editura Acad. R.P.R., 1959.
Holzmüller, W., Altenburg, K. *Physik der Kunststoffe*, Berlin, Akad. Verlag, 1961.
Ionescu, Th. V. *Electricitatea*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1961.
Kruyt, H. R. *Colloid Science*. Vol. I, New York, Elsevier, 1960.
Kuhn, A. *Kolloidchemisches Taschenbuch*. Ed. 5, Leipzig, Akad. Ges. Geest u. Portig, 1960.
Lottermoser, A,. Kallauch, C. *Kurze Einführung in die Kolloidchemie*. Ed. 3, Dresda, Steinkopff, 1954.
Mannchen, W., Wibranetz A. *Kolloidschemie*. Freiberg, Bergakademie, 1959.
Müller, E., Reuther H. *Elektrochemisches Praktikum*.Dresda, Steinkopff, 1953.
Натансон, И ДАН СССР, **73**, 1950, p. 975.
Ostwald, Wo. *Die Entwicklung der Elektrochemie*. Leipzig, J. A. Barth, 1910.
Reiss, F. F. *Notice sur un nouvel effet de l'éléctricité galvanique*. Moscova, Mem. Soc. Sci. Nat, 1809.
Семенов, Н. Н., Кирков Н. М., ДАН СССР, **1**, 1946, p 39.
Селудко, А., *Коллоидная Химия*, Москва, Иностр. Изд 1960.
Smoluchowski, M. Z. Physik, **16**, 1915, p. 321; **17**, 1916. p. 557.
Stern, O. Z. f. Elektrochem., **30**. 1924, p. 508.
Ţilenschi, S. St. cerc. ştiinţ. Cluj, V, 1954, 119.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a doua

FIZICO-CHIMIA SUPRAFEȚELOR

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

Fenomenele de suprafață, a căror importanță generală în Chimia Coloidală, a fost arătată în capitolele precedente, sînt studiate astăzi într-un capitol deosebit al acestei științe, făcînd obiectul unei noi discipline: „Fizico-Chimia Suprafețelor".

Pentru acest motiv, în lucrarea de față, fenomenele de suprafață — în loc de a *preceda* — studiul fenomenelor coloidale, propriu-zise, ca de obicei fac obiectul unei părți deosebite (Partea a doua) în care se va studia, pe lîngă fenomenele de suprafață generale (Cap VI. A), straturile subțiri (Cap VI. B) și fenomenele de suprafață ale amestecurilor sau adsorbția (Cap VII), care se studiază astăzi în noua disciplină amintită.

A. FENOMENE GENERALE DE SUPRAFAȚĂ

§ 1. SUPRAFAȚA DE SEPARAȚIE ȘI ENERGIA SUPERFICIALĂ

Suprafața de separație a particulelor unui sistem dispers este principala sa caracteristică fizico-chimică, deoarece aici își au sediul toate forțele moleculare de interacțiune cu mediul înconjurător pe care se bazează fenomenele coloidale.

O primă evaluare a mărimii acestei suprafețe se poate face din dimensiunile particulelor coloide, studiate pînă aici. În tabela VI. 6 (pag. 201) se arată, de exemplu, modul în care variază suprafața specifică (suprafața particulelor dintr-un centimetru cub de dispersoid) cu dimensiunile particulelor monoforme, calculată cu ajutorul relației (II. 4c).

Suprafața de separație se poate determina, însă, mai exact, din manifestările sale directe: *fenomenele de suprafață.* Cele mai simple fenomene de suprafață prin care se manifestă forțele moleculare din stratul superficial sînt *fenomenele capilare.* Aceste fenomene sînt cunoscute din fizica clasică, fiind studiate în capitolele despre Capilaritate.

Moleculele stratului superficial al oricărui corp fiind mai puțin atrase de moleculele înconjurătoare, din cauza poziției lor speciale (cercurile haşurate, fig. VI. 1), manifestă o tendință de apropiere între ele mai mare decît celelalte molecule pentru a compensa lipsa atracției moleculelor din interior (cercurile nehașurate) și *a asigura stratului superficial aceeași coeziune ca și în restul (interiorul) corpului.*

Scanned with OKEN Scanner

Această tendință sau forță a moleculelor stratului superficial se numește *tensiune superficială* (σ) sau constantă capilară, și este cea mai importantă caracteristică fizică a moleculelor stratului superficial. Ea a fost cunoscută prima dată din studiul lichidelor, dar se manifestă la fel de intens și la suprafața de separație a solidelor, care a fost analizată mai tîrziu, suprafața solidelor fiind mai greu de studiat.

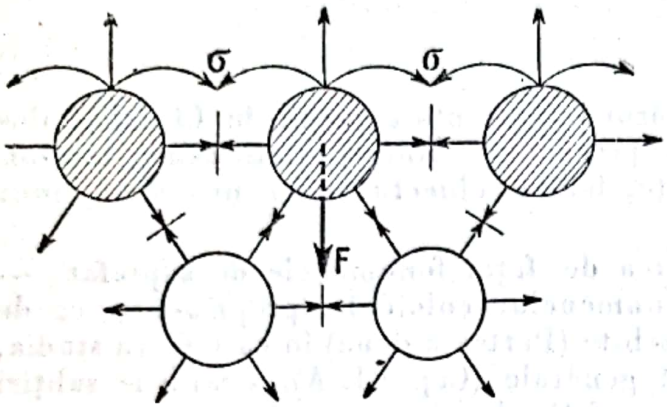


Fig. VI.1. Creșterea interacțiunii moleculare în stratul superficial din cauza atracției mai slabe a moleculelor înconjurătoare :

F — rezultanta neechilibrată a forțelor intermoleculare, din interiorul corpului, care se transformă în tensiune superficială (σ).

Energia liberă superficială, fiind o proprietate aditivă, ca toate energiile moleculare, este direct proporțională cu suprafața *s* pe care acționează forța respectivă, conform relației :

$$F_s = \sigma s. \qquad \text{(VI.1)}$$

De aceea, cunoașterea tensiunii superficiale și a manifestărilor acestei forțe moleculare permite determinarea directă a suprafeței de separație *s* și prezintă o importanță fundamentală în chimia coloidală. În acest subcapitol se vor studia succesiv : tensiunea superficială a lichidelor și solidelor, fenomenele capilare și metodele de determinare a caracteristicilor superficiale bazate pe aceste fenomene.

a. **Tensiunea superficială a lichidelor (interfața lichid-gaz).** Tensiunea superficială este o proprietate a tuturor stărilor condensate ale corpurilor și chiar a gazelor reale (N. Bărbulescu), dar a fost studiată mai mult în cazul lichidelor, primele cunoștințe asupra acestei mărimi fiind datorite lui Leonardo da Vinci (F r e u n d l i c h).

Lichidele posedă, în fiecare punct al lor, pe lîngă presiunea hidrostatică și o presiune internă, care este manifestarea directă a coeziunii moleculare. Presiunea internă se poate constata direct în interiorul lichidelor, dar apare mai sugestiv la suprafața de separație a acestora prin două manifestări principale : *tensiunea de vapori* și *tensiunea superficială*.

Se știe că dacă se introduce un corp poros, cum este pulberea de silice, cărbunele amorf etc. într-o atmosferă saturată cu vaporii unui lichid oarecare, vaporii respectivi sînt absorbiți de corpul poros, pînă la o presiune de vapori determinată, mai mică decît tensiunea vaporilor saturanți corespunzătoare temperaturii de lucru. Pe de altă parte, se știe că într-o atmosferă suprasaturată cu vapori, presiunea acestora este întotdeauna mai mare decît tensiunea vaporilor saturanți, fiind în raport direct cu gradul de suprasaturare.

Cercetînd mai îndeaproape fenomenul de condensare a vaporilor, în cele două cazuri de mai sus, se constată că și suprafața de separație a particulelor respective este cu totul diferită, fiind *concavă* în primul caz, prin

formarea unor *meniscuri capilare* de condensat în porii absorbantului respectiv, și *convexă* în cel de al doilea caz, prin formarea *picăturilor* sferice (de ceață), care sînt prezente totdeauna într-o atmosferă suprasaturată.

Rezultă deci că presiunea de echilibru a vaporilor deasupra suprafețelor de separație ale lichidelor depinde de forma (curbura) suprafețelor respective.

După cum se vede din fig. VI. 2, presiunea vaporilor deasupra unei capilare de lichid trebuie să echilibreze o presiune hidrostatică mai mică decît presiunea vaporilor lichidului de la baza capilarei, care are de echilibrat și presiunea hidrostatică a coloanei capilare h.

De aceea, presiunea vaporilor deasupra capilarei este în mod necesar mai mică cu cantitatea corespunzătoare micșorării presiunii hidrostatice.

Această presiune a fost calculată exact, pentru prima dată, de K e l v i n și mai tîrziu de H e l m h o l z , printr-o altă metodă mai simplă, avînd valoarea dată de relația :

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma M}{\rho RTr}, \qquad \text{(VI.2)}$$

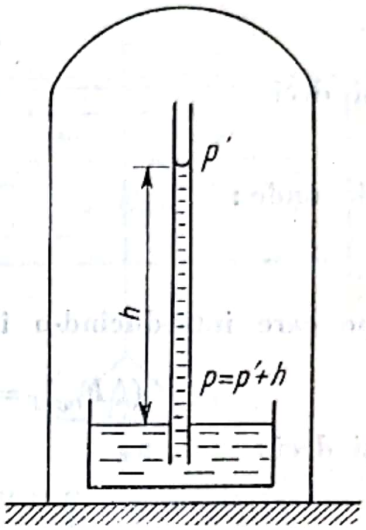


Fig. VI.2. Micșorarea presiunii de echilibru a vaporilor deasupra unei capilare de lichid, prin micșorarea presiunii hidrostatice.

relație cunoscută și sub numele de *ecuația Kelvin-Helmholz*. În această relație σ este tensiunea superficială; M și ρ — masa moleculară, respectiv densitatea lichidului; r — raza de curbură a suprafeței lichidului respectiv, iar p și p_s sînt tensiunile vaporilor saturanți, respectiv, deasupra capilarei și deasupra lichidului din vas.

Relația (VI. 2) se poate demonstra direct, termodinamic, sau pe baza distribuției gravitaționale Boltzmann [relația (II. 29) din Anexă].

Iată prima demonstrație :

Fie două meniscuri capilare sau două picături dintr-un lichid oarecare de raze de curbură diferite r_1 și r_2.

Condiția termodinamică pentru ca aceste două particule să fie în echilibru izoterm se scrie conform relației (II. 7) din Anexă astfel :

$$\Delta F_{tot} = (\Delta F)_T + (\Delta F_s)_T = 0$$

unde ΔF_s este variația energiei libere superficiale care se opune, în acest caz, la variația energiei libere a lichidului (ΔF)

Întrucît singura variabilă independentă, în acest caz, este *masa* particulelor Δm sau numărul de moli respectivi $\frac{\Delta m}{M}$, în baza relațiilor de definiție a celor două energii libere de mai sus [(tabela II. 1) din Anexă și (VI. 1)] se obține :

$$\Delta F_{tot} = \frac{\Delta m}{M} RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \Delta m \sigma \Delta s = 0,$$

unde Δ_s este variația suprafeței de separație în funcție de masă.

Fie (pentru o variație infinitezimală a masei):

$$\Delta s = s_{(r_1)} - s_{(r_2)} = \left(\frac{ds}{dm}\right)_{r=r_1} - \left(\frac{ds}{dm}\right)_{r=r_2}$$ [1].

Însă:

$$s = 4\pi r^2 \quad \text{și} \quad m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

și deci

$$\frac{ds}{dm} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 \rho dr},$$

de unde:

$$\Delta s = \frac{2}{\rho}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

pe care introducînd-o în expresia energiei libere ΔF_{tot}, se obține:

$$(\Delta F_{tot})_T = \frac{\Delta m}{M} RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \Delta m \sigma \frac{2}{\rho}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = 0$$

și deci:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{\rho RT}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right).$$

Însă, pentru $p = p_s$ (tensiunea vaporilor saturanți), raza de curbură a suprafeței r_2 este infinită și se obține, în final, tocmai relația (VI.2) care trebuie demonstrată. Semnul acelei relații depinde de forma suprafeței. Dacă suprafața este convexă, presiunea de vapori scade cu raza particulelor, și invers, dacă suprafața este concavă.

Presiunea vaporilor p este o forță tridimensională care crește foarte mult cu temperatura, în timp ce tensiunea superficială este o forță bidimensională (dyn/cm) care scade cu temperatura, după cum s-a demonstrat și pe baza teoremei stărilor corespondente [relația (I.8) din Anexă].

Ambele forțe fiind forțe moleculare, sînt direct legate de coeziune în modul arătat în tabela VI. 1.

TABELA VI.1

Tensiunea vaporilor saturanți, tensiunea superficială și presiunea internă (coeziunea) a unor lichide (20°C)

Lichidul	p_s mm Hg	σ dyn · cm^{-1}	p_i at	p.f. °C
Eter	442	17	1 642	34,6
Sulfură de carbon	298	31,4	3 208	46,25
Alcool etilic	43,9	22,0	3 688	78,3
Apă	18	72,6	18 860	100

Din această tabelă rezultă că, la aceeași temperatură, presiunea de echilibru a vaporilor scade foarte mult cu presiunea internă (fiind opusă acesteia), în timp ce tensiunea superficială crește fiind proporțională cu coeziunea.

[1] Dacă în locul suprafeței specifice s-ar fi luat suprafața totală Σ, $\Sigma = \Delta m s$, atunci s-ar fi calculat $d\Sigma = 8\, r\pi\, dr$, cu același rezultat.

Scanned with OKEN Scanner

În stratul superficial, tensiunea superficială se manifestă ca o energie liberă, a cărei existență se poate demonstra prin următoarea experiență sugestivă, imaginată de D u p r é .

Fie o peliculă de lichid (de ex. o soluție de săpun), prinsă într-un cadru dreptunghiular inextensibil, de greutate neglijabilă. Pentru a întinde pelicula considerată de la marginea AB a cadrului (fig. VI.3) pînă la marginea opusă CD trebuie să se cheltuiască un lucru mecanic egal cu lucrul efectuat de o greutate G, suspendată la latura mobilă CD a cadrului, pe distanța AC, sau :

$$E = G \cdot \overline{AC}.$$

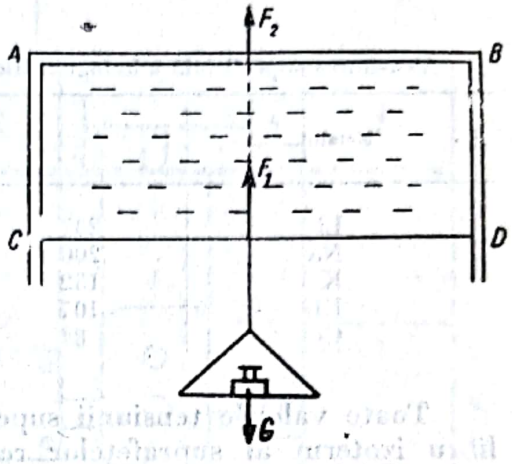


Fig. VI.3. Experiența lui Dupré.

În același timp, forța G echilibrează, însă, și tensiunea superficială care se exercită asupra laturilor CD și AB ale peliculei, pe aceeași direcție, în sens opus forței G[1], adică (pe ambele fețe ale peliculei):

$$2\sigma\overline{CD} = G,$$

de unde se deduce, eliminînd pe G între aceste două relații :

$$E = 2\overline{AC} \cdot \overline{DC} \cdot \sigma.$$

Acest consum de energie nu poate avea loc decît pe seama creșterii suprafeței care s-a mărit tocmai cu valoarea :

$$s = 2\overline{AC} \cdot \overline{CD}$$

și deci : produsul dintre tensiunea superficială și suprafața totală a unui sistem reprezintă totdeauna valoarea energiei libere superficiale a acelui sistem, așa cum s-a exprimat și prin relația (VI.1).

Se observă totodată că, oricum ar varia s din relația (VI.1), tensiunea superficială σ nu se modifică, fiind o caracteristică moleculară, în timp ce tensiunile mecanice, simple, cresc totdeauna proporțional cu deformarea, conform legii lui Hooke, din cauză că, în acest caz, suprafața își schimbă și *structura*, nu numai dimensiunile.

În Cap. VI. B, se va arăta, ca o confirmare a acestui fapt, că și straturile lichide își pot modifica proprietățile mecanice — macroscopice—, dar numai atunci cînd își schimbă, concomitent cu dimensiunile, și structura lor moleculară, ca și membranele elastice, care urmează legea lui Hooke.

Tensiunea superficială se deosebește, de asemenea, și de tensiunea de vapori. În timp ce tensiunea de vapori depinde foarte mult de forma suprafeței de separație, din cauză că este legată și de coeziunea acestui strat,

[1]) Se observă că forțele F_2 și F_1 din fig. VI.3 au numai punctele de aplicație pe laturile AB și CD, ele fiind de fapt rezultantele forțelor superficiale care se exercită tangențial pe toată suprafața $ABCD$, așa cum au fost definite de la început.

care se schimbă cu forma suprafeței, tensiunea superficială nu depinde, în general, de forma suprafeței.

La substanțele chimice asemănătoare, tensiunea superficială variază într-un raport direct cu celelalte proprietăți moleculare ale substanțelor respective, după cum rezultă din tabelele VI.2 și VI.3.

TABELA VI.2

Tensiunea superficială a halogenurilor alcaline în stare topită, la 1 000 °C, în dyn · cm^{-1}

Metalul	Halogenul			
	F	Cl	Br	J
Li	237	110	—	—
Na	200	100	89	70
K	132	81	70	58
Rb	107	74	69	56
Cs	84	65	60	53

Toate valorile tensiunii superficiale din aceste tabele sînt valori de echilibru izoterm al suprafețelor respective. Echilibrul superficial se stabilește într-un timp foarte scurt, dar perceptibil, după formarea suprafeței. De aceea, pe lîngă tensiunea superficială de echilibru *statică*, obișnuită, care este independentă de timp, se mai deosebește și o tensiune superficială *dinamică*, care depinde de timp, în perioada foarte scurtă de formare a suprafeței (tabela VI.4).

TABELA VI.3

Tensiunea superficială a unor elemente gazoase în stare condensată

Elementul	Temperatura °C	Tensiunea superficială dyn · cm^{-1}
He	—271	0,3
H_2	—252	2,1
N_2	—196	8,3
O_2	—183	13,0
Cl_2	— 72	33,6
Br_2	+ 20	38,0

TABELA VI.4

Tensiunea superficială dinamică a apei pure, la 12,5°C

Timpul s	σ dyn · cm^{-1}
0	97
0,0010	87,8
0,0035	77,8
0,0049	75,9
0,0071	74,9
∞	73,8

Tensiunea superficială dinamică se manifestă în special la soluții și va fi reluată la studiul tensiunii superficiale a amestecurilor (Cap. VI. B.)

b. Tensiunea superficială a solidelor (interfața solid-gaz). Corpurile solide avînd o coeziune foarte mare, posedă și o tensiune superficială corespunzătoare acestei coeziuni. Totuși, din cauza rigidității caracteristice a solidelor, tensiunea superficială a acestora nu a putut fi cunoscută mult timp decît foarte aproximativ. Pentru a determina experimental această tensiune superficială, ea trebuie definită într-un mod diferit. Astfel, în timp ce tensiunea superficială a lichidelor este, conform relației sale de definiție (VI. 1): „lucrul necesar pentru a mări sau pentru a micșora suprafața unui lichid cu o

Scanned with OKEN Scanner

unitate", tensiunea superficială a solidelor se definește ca „energia necesară secționării unui cristal după o anumită față, determinată, a acestuia" sau ca „energia egală cu jumătate din energia necesară ruperii legăturilor chimice dintre particulele rețelei cristaline respective, care trec printr-un centimetru pătrat" (H a r k i n s).

Pe baza acestor interpretări, cercetătorii sovietici V. D. K u z n e ț o v și V. M. K u d r i a v ț e v a au determinat pentru prima dată, experimental (1927), tensiunea superficială a cristalelor de NaCl, printr-o metodă cunoscută sub numele de *metoda secționării* (fig. VI.4).

În anumite cazuri se poate deduce o relație termodinamică a tensiunii superficiale, valabilă și pentru solide: fie $F_s = \frac{E_s}{s}$ energia liberă superficială a unității de suprafață (densitatea energiei libere superficiale). Din relația (VI.1) se deduce:

$$\sigma s = sF_s$$

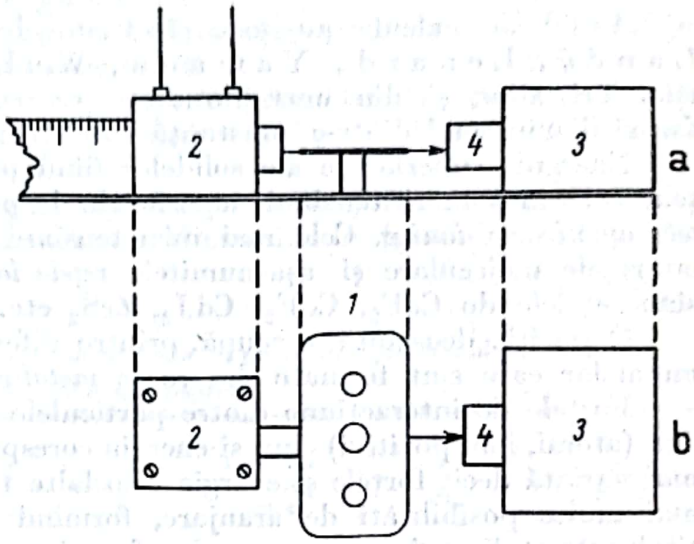


Fig. VI.4. Schema dispozitivului de măsură a tensiunii superficiale prin metoda lamei de secționare Kuznețov și Kudriavțeva:

a — secțiune transversală; *b* — secțiune orizontală; *1* — lama de secționare; *2* — bloc suspendat de lovire; *3* — bloc de fixare a cristalului; *4* — cristal.

Cristalul se secționează prin mișcarea pendulară a blocului 2.

și prin diferențiere:

$$\mathrm{d}(\sigma s) = s\mathrm{d}F_s + F_s\,\mathrm{d}s$$

sau, pentru cristalele pentru care σ nu variază de la o față la alta (cum sînt cristalele cubice):

$$\mathrm{d}(\sigma s) = \sigma \mathrm{d}s$$

și înlocuind în ultima relație se obține:

$$\sigma = F_s + s\frac{\mathrm{d}F_s}{\mathrm{d}s} \qquad \text{(VI.3)}$$

relație aplicată de S h u t t l e w o r t h la calculul tensiunii superficiale a metalelor alcaline și a elementelor din grupa gazelor rare în stare solidă (v. tabela VI. 7). În cazul cristalelor care au energii diferite de la o față la alta, cum sînt majoritatea cristalelor reale, energia fiecărei fețe se poate calcula pe baza principiului Gibbs-Curie din cristalografie: „dezvoltarea cristalelor are loc totdeauna după direcțiile pentru care energia fețelor formate este minimă", adică:

$$\Sigma(\sigma s) = \text{minim.} \qquad \text{(VI.4)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Calculînd, pe baza acestui principiu, energia liberă E_s a unei anumite fețe date, tensiunea superficială respectivă va fi, conform definiției date anterior:

$$\sigma = \frac{1}{2} E_s. \qquad \text{(VI.5)}$$

Astfel de calcule au fost efectuate de Born, Heisenberg, Landé, Lenard, Yamada, Wulff ș. a., din parametrii rețelelor cristaline și din energiile de rețea respective (adică energia necesară formării unui mol dintr-o substanță sub formă cristalină).

Energiile superficiale ale solidelor fiind proporționale cu energiile de rețea, cele mai mari tensiuni superficiale le posedă cristalele formate din *rețele atomice* și *ionice*. Cele mai mici tensiuni superficiale le posedă cristalele cu rețele moleculare și așa-numitele *rețele lamelare* (rețelele tip Hund, cum sînt rețelele de CaF_2, CdF_2, CdJ_2, ZrS_2 etc.).

O poziție deosebită, o ocupă, printre diferitele tipuri de cristal, cristalele metalelor care sînt formate din *rețele metalice*.

Forțele de interacțiune dintre particulele componente ale rețelelor metalice (atomi, ioni pozitivi) cum și energia corespunzătoare au o distribuție mult mai variată decît forțele și energia celorlalte tipuri de rețele și, deci, prezintă mai multe posibilități de aranjare, formînd aliaje, cristale mixte, combinații intermetalice și numeroase alte faze intermediare.

Energiile acestor cristale variază, însă, în general, continuu cu concentrația particulelor componente și trebuie calculate statistic din probabilitatea ca atomii (ionii) respectivi să ocupe acele poziții pentru care energia corespunzătoare este minimă și sistemul se află în echilibru.

Un alt caracter specific al suprafeței solidelor este și *neomogenitatea*. Suprafața lichidelor are întotdeauna aceeași structură și aceeași energie în toate punctele sale, fiind *omogenă*. Suprafața solidelor se deosebește însă foarte mult și din acest punct de vedere, de suprafața lichidelor, fiind *eterogenă*.

Fizicianul bulgar I. N. Stranski și școala acestuia, ocupîndu-se timp îndelungat de această problemă, definește în total 27 de „locații" superficiale diferite pe suprafața cristalelor. În fig. VI.5 și în tabela VI.5 sînt prezentate șase astfel de puncte de pe suprafața unui cristal de NaCl.

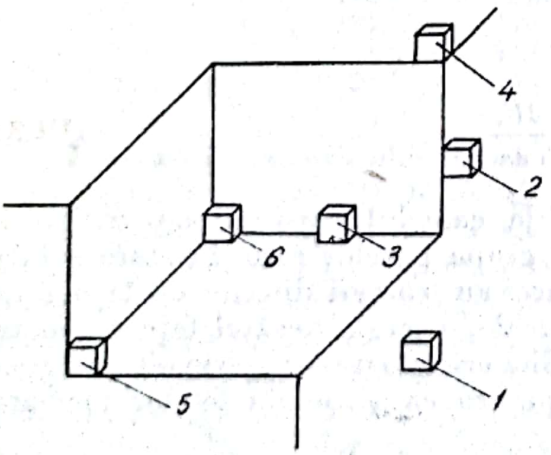


Fig. VI.5. Șase poziții de energie diferită pe suprafața cristalelor de NaCl.

TABELA VI.5

Energia de legătură (sau de dislocare) a unui ion din rețeaua de NaCl

Numărul reperului în fig. VI.5	Energia de legătură e^2/d [1]
1	0,132
2	0,181
3	0,313
4	0,494
5	0,675
6	0,807

[1] e este sarcina electronului, iar d—constanta rețele

Diferențele de energie de la un punct la altul după poziția lor pe suprafața solidelor sînt, cum se vede și în tabela VI. 5, foarte mari. De aceea, energiile superficiale, calculate cu diferite premise simplificatoare, sînt foarte aproximative și proprietățile solidelor pot varia — de la un caz la altul — după modul și condițiile de preparare.

Un loc deosebit îl ocupă, printre elementele geometrice ale suprafeței solidelor, *muchiile* acestora, sau *interliniile*.

Energia corespunzătoare acestor elemente geometrice se poate defini, în mod analog energiei superficiale, prin densitatea liniară a energiei (L_s) sau energie/cm.

În tabela VI. 6 sînt prezentate caracteristicile geometrice și energetice ale cristalelor de NaCl, în funcție de dimensiunile (gradul de dispersie) acestora.

TABELA VI.6

Variația caracteristicilor geometrice (dimensiunile) și energetice ale cristalelor de NaCl cu gradul de dispersie

Numărul particulelor	Dimensiunea (gradul de dispersie) cm	Masa particulelor g	Suprafața specifică cm^2/g	Lungimea specifică cm/g	F_s erg/g	L_s erg/cm
1	0,77	1	3,6	9,3	1 080	$2,8 \cdot 10^{-5}$
460	0,1	1	28	550	$8,4 \cdot 10^{3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$4,6 \cdot 10^{5}$	0,01	1	280	$5,5 \cdot 10^{4}$	$8,4 \cdot 10^{4}$	0,17
$4,6 \cdot 10^{8}$	0,001	1	$2,8 \cdot 10^{3}$	$5,5 \cdot 10^{6}$	$8,4 \cdot 10^{5}$	17
$4,6 \cdot 10^{11}$	10^{-4}	1	$2,8 \cdot 10^{4}$	$5,5 \cdot 10^{8}$	$8,4 \cdot 10^{6}$	$1,7 \cdot 10^{3}$
$4,6 \cdot 10^{17}$	10^{-6}	1	$2,8 \cdot 10^{6}$	$5,5 \cdot 10^{12}$	$8,4 \cdot 10^{8}$	$1,7 \cdot 10^{7}$

Tensiunea superficială pe baza căreia s-au calculat datele din această tabelă este o tensiune medie. Tensiunea superficială reală a NaCl depinde, însă, de fața care s-a considerat. Pentru fețele cu indice cristalografic 100 (cub), σ_{NaCl} are valoarea:

$$\sigma_{100} = 150 \text{ dyn/cm},$$

în timp ce pentru fețele de indice 110 (dodecaedru romboidal), are o valoare diferită:

$$\sigma_{110} = 400 \text{ dyn/cm}.$$

În tabela VI. 7 se prezintă un alt exemplu de dependență a tensiunii superficiale de orientarea fețelor cristaline, și anume tensiunile superficiale.

TABELA VI.7

Tensiunea superficială a cristalelor cubice de gaze rare solidificate (la temperaturi spre 0°K), în comparație cu tensiunea superficială a lichidului respectiv, (dyn/cm)

Elementul	F_s/atom	σ_{111}	σ_{100}	σ_{lich}
Ne	$4,08 \cdot 10^{-14}$	17,2	17,9	15,1
Ar	$13,89 \cdot 10^{-14}$	41,1	42,7	36,3
Kr	$19,23 \cdot 10^{-14}$	53,3	55,3	—
Xe	$26,87 \cdot 10^{-14}$	60,7	63,0	—

Scanned with OKEN Scanner

ale cristalelor cubice de gaze inerte solidificate (la temperaturi spre 0°K) după datele lui Shuttleworth, iar în tabela VI. 8 se dau energiile superficiale ale cristalelor de halogenuri alcaline.

TABELA VI.8

Energiile superficiale corespunzătoare fețelor cubului (100) ale halogenurilor alcaline, în erg/cm²

NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	Autorul determinărilor
150,2	118,7	95,9	107,5	91,6	74,9	Born, Stern
164	140	107	121	118	83	Frenkel
210	174	—	—	115	113	Sedanow
86,7	69,5	50,7	91,4	76,6	59,4	Biemüller
93	90	88	75	73	72	Lennard-Dent
77	76	79	56	54	58	Dent
114	106	87	97,5	89	85	(Sarea topită la temperatura de topire)

Dependența energiei superficiale de tipul rețelei cristaline și de locul ocupat de punctele respective pe suprafața cristalelor are un rol considerabil în fizico-chimia solidului, în adsorbție, cataliză și în chimia coloizilor. De aceea problema va fi reluată în Cap. VII și următoarele.

§ 2. TEORIILE GENERALE ALE ENERGIEI SUPERFICIALE

a. **Teoria lui Laplace.** Cea mai simplă interpretare științifică a energiei superficiale este dată de Laplace pe baza mecanicii clasice.

În această teorie, lichidele sînt considerate ansambluri moleculare omogene, izotrope și strict independente de mediul înconjurător (fără un domeniu sau un strat de tranziție interfazic).

Spre deosebire de această teorie, în teoria semitermodinamică a lui van der Waals (I. Anexa 7) trecerea de la starea lichidă la starea gazoasă se face continuu sub forma unui așa numit „strat de tranziție" de grosime apreciabilă, care a fost discutat mult timp și după van der Waals. În prezent se știe că stratul de tranziție superficial are o grosime de numai 1—2 rînduri de molecule (Bakker, 1920). De aceea, teoria lui Laplace se menține și astăzi ca o teorie fundamentală în capilaritatea și în chimia suprafețelor.

Prima noțiune introdusă prin această teorie este noțiunea de *presiune capilară*. Existența acestei presiuni se demonstrează prin experiențele cele mai simple.

Cînd se umflă un balon de cauciuc sau se suflă aer pentru a produce o bulă de săpun, cu cît balonul sau bula vor fi mai mari, cu atît va fi necesară o presiune mai mare pentru a le umfla și efectul produs la spargerea lor asupra mediului înconjurător va fi mai puternic.

Presiunea capilară este legată de tensiunea superficială și de dimensiunile suprafeței pe care se exercită prin următoarea *formulă a lui Laplace*:

$$p_c = \frac{2\sigma}{r} \text{ sau } p_c = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \qquad \text{(VI.6)}$$

unde r_1 şi r_2 sînt razele principale de curbură prin care se exprimă analitic curbura C a unei suprafeţe oarecare:

$$C = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Cînd suprafaţa este sferică, $r_1 = r_2$ şi $C = 2/r$ (raza sferei).

Relaţia (VI.6) se poate deduce direct, sau din relaţia Kelvin-Helmholz (VI.2). Fie suprafaţa unui lichid cu formă de calotă sferică (fig. VI. 6). Cînd raza calotei considerate r' este mică în raport cu raza sferei r, suprafaţa calotei se confundă cu suprafaţa bazei sale ($\pi r'^2$).

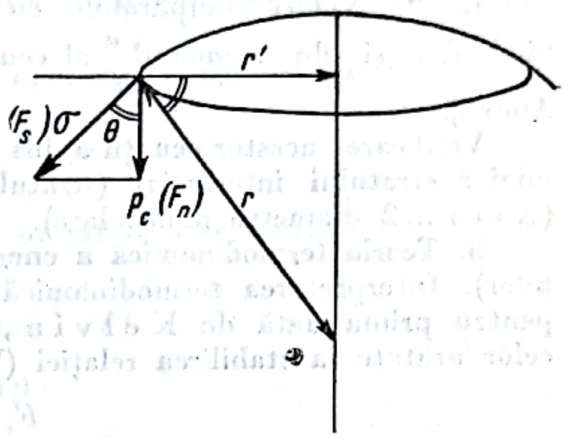


Fig. VI.6. Relaţia dintre presiunea capilară p_c şi tensiunea superficială σ.

Forţa superficială F_s care acţionează tangenţial la suprafaţa calotei este egală, atunci, cu forţa care acţionează tangenţial la baza calotei, sau:

$$F_s = 2\pi r'\sigma.$$

O forţă normală F_n la aceeaşi suprafaţă are, conform figurii, valoarea:

$$F_n = F_s \cos\theta$$

şi presiunea respectivă ($p = F_n/\pi r'^2$) va fi tocmai presiunea capilară căutată:

$$p_c = \frac{F_s \cos\theta}{\pi r'^2} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r'}$$

sau, deoarece, aşa cum se vede în fig. VI. 6:

$$r' = r\cos\theta$$

şi deci:

$$p_c = \frac{2\sigma}{r}. \qquad \text{(VI.6)}$$

Din această relaţie rezultă că cea mai mare valoare a presiunii capilare p_c este valoarea pentru care r este minim, sau:

$$r = \rho \text{ (raza moleculară)}.$$

În acest caz, p_c devine egală cu presiunea internă p_i exercitată de toate moleculele din interiorul lichidului respectiv. Se poate scrie atunci că:

$$p_c \leqslant p_i$$

sau, în general, pentru orice suprafaţă:

$$p_i = K \pm C\sigma, \qquad \text{(VI.7)}$$

unde C este o constantă, iar K este o forţă complementară, analogă tensiunii superficiale, care echilibrează în stratul superficial presiunea internă şi se numeşte *presiune de coeziune*.

Scanned with OKEN Scanner

Relația (VI.7) reprezintă forma cea mai generală a formulei lui Laplace; valoarea mărimii K din această relație, stabilită tot de Laplace, este:

$$K = 2\pi\Delta^2 \int_0^{\Delta} f(x)dx,$$

unde $f(x)$ este o funcție de variație a coeziunii cu distanța x, în domeniul interfacial (de grosime totală Δ).

K are valori comparabile cu valorile presiunii interne (tabela VI.1) fiind dat și de termenul $\frac{a}{v^2}$ al ecuației de stare van der Waals [(I.7) din Anexă].

Verificarea acestor ecuații a dus la aceeași concluzie asupra grosimii foarte mici a stratului interfacial (stratul de tranziție) amintit și la început ($\Delta = 1 \ldots 2$ diametre moleculare).

b. **Teoria termodinamică a energiei superficiale** (termodinamica suprafețelor). Interpretarea termodinamică a fenomenelor de suprafață a fost dată pentru prima dată de K e l v i n, plecînd de la considerații asemănătoare celor arătate la stabilirea relației (VI. 2). Astfel relațiile:

$$F_s = \sigma s \qquad \text{(VI.1)}$$

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RTr} \qquad \text{(VI.2)}$$

$$\sigma = F_s + s\frac{dF_s}{ds} \qquad \text{(VI.3)}$$

sînt primele *ecuații de stare* care se pot stabili în termodinamica suprafețelor.

Pe lîngă aceste ecuații se mai pot stabili încă trei ecuații de stare asemănătoare, după cum urmează:

1. Scriind din nou expresia generală a energiei libere F_{tot} de la care s-a plecat și în stabilirea relației (VI. 2) se obține:

$$F_{tot} = F_{int} + F_s.$$

Din această relație rezultă că energia liberă superficială va trebui să aibă aceeași formă matematică ca și F, conform relației (II. 4) din Anexă:

$$F_s = H_s - TS_s.$$

sau, întrucît în sistemele condensate, cum sînt și sistemele coloide:

$$H_s \approx U_s$$

rezultă și:

$$F_s = U_s - TS_s \qquad \text{(VI.8)}$$

unde S_s[1]) și U_s reprezintă respectiv entropia și energia internă (căldura totală) superficială.

---

[1]) Mărimile F_s, H_s, U_s și S_s fiind aditive se definesc conform teoriei termodinamice a lui Gibbs prin diferențele dintre valorile totale și valorile corespunzătoare numai interiorului fazei F_i sau: $F_s = F_{tot} - F_{int}$, denumindu-se și „excese superficiale" (v. Cap. VI B).

Scanned with OKEN Scanner

2. Entropia superficială S_s fiind, în general, greu de calculat, energia liberă se calculează mai curînd din variația sa cu temperatura : decît din entropia S_s :

$$\sigma = U_s + T\frac{d\sigma}{dT} \qquad (VI.9)$$

sau *ecuația Gibbs-Helmholz a suprafețelor*. La ecuația (VI. 9) se ajunge plecînd de la ecuația Gibbs-Helmholz din termodinamica generală [relația (II.14) din Anexă].

Fie ecuația Gibbs-Helmholz scrisă în mod corespunzător cazului de față :

$$F = U + T\frac{dF}{dT}.$$

Diferențiind această relație în raport cu suprafața s se obține :

$$\frac{dF}{ds} = \frac{\partial U}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial s}\left(T\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

și, întrucît, prin definiție [relația (VI. 1)] :

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \sigma;\ \frac{\partial U}{\partial s} = U_s \text{ și } \frac{\partial T}{\partial s} = 0$$

se obține succesiv :

$$\sigma = U_s + T\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = U_s + T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)$$

și în final tocmai relația (VI. 9), care trebuie demonstrată (v. și fig. VI. 7).

3. Comparînd relația (VI. 8) cu relația (VI. 9) se mai deduce și relația evidentă :

$$\frac{d\sigma}{dT} = -S_s. \qquad (VI.10)$$

sau ecuația *entropiei superficiale*.

Plecînd de la relațiile fundamentale (VI. 1)—(VI. 3) și (VI. 8)—(VI. 10) ale termodinamicii suprafețelor, se vor deduce și alte relații termodinamice ale straturilor subțiri (cap. VI. B) și ale straturilor de adsorbție (Cap. VII).

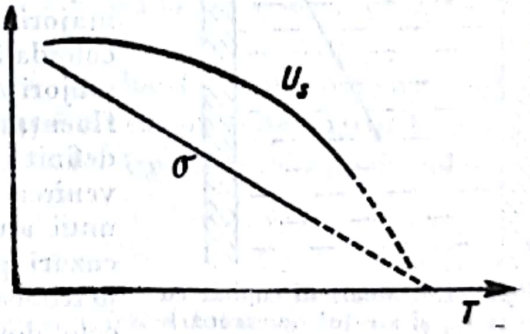


Fig. VI.7. Variația cu temperatura a energiei libere σ și a energiei interne superficiale U_s.

§ 3. FENOMENELE CAPILARE

Fenomenele capilare care vor fi analizate aici sînt următoarele : ascensiunea capilară, udarea, adeziunea și etalarea.

Ele sînt, în același timp, principalele fenomene pe baza cărora se măsoară tensiunea superficială și celelalte caracteristici ale suprafeței de separație.

a. **Ascensiunea capilară.** Ascensiunea capilară este un fenomen capilar cunoscut de foarte multă vreme. Leonardo da Vinci a aplicat ascensiunea capilară și la rafinarea vestitelor sale uleiuri de pictură, printr-un procedeu amintind foarte mult de rafinarea cromatografică modernă, cu mase active.

Conform legii lui Jurin din capilaritate:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h \rho g, \qquad \text{(VI.11)}$$

ascensiunea capilară h este independentă de natura și de forma capilarei, variind invers proporțional cu raza tubului r în punctul unde s-a format meniscul de separație capilar și cu densitatea lichidului respectiv ρ (g fiind accelerația căderii libere).

Ascensiunea capilară, fiind influențată în general și de fenomenul udării (care se tratează în continuare), se poate ajunge la o relație mai exactă decît relația (VI.11), cum este de exemplu următoarea (v. și fig. VI.8):

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r\rho g} + \frac{V}{\pi r^2} \qquad \text{(VI.12 a)}$$

care, pentru $V = 0$ (V fiind volumul stratului de racord format deasupra meniscului capilar) și $\theta = 0$, se transformă în relația (VI. 11) sau relația:

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g}\cos\theta, \qquad \text{(VI.12 b)}$$

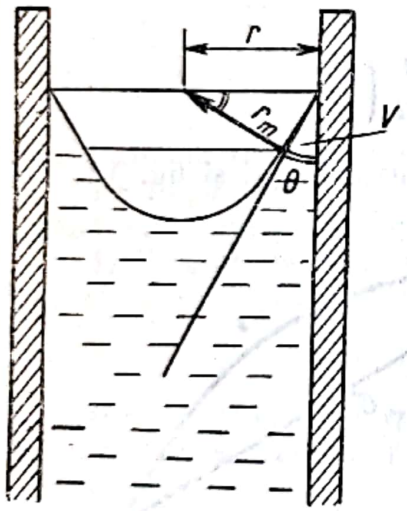


Fig. VI.8. Meniscul capilar cu raza r_m și stratul de racord V al unui lichid care udă parțial pereții capilarei pentru ($\theta \neq 0$). Stratul V este în realitate mult mai subțire.

în care s-a neglijat aportul foarte mic al stratului de racord ($V/\pi r^2$) din relația (VI.12 a).

b. **Udarea.** Udarea este unul dintre cele mai importante fenomene capilare, de care sînt legate majoritatea fenomenelor de suprafață. În chimia coloidală fenomenul udării însoțește de asemenea majoritatea fenomenelor care depind și sînt influențate de caracterul liofil al suprafețelor, definit cu ajutorul fenomenului udării. La venirea în contact a unui lichid cu suprafața unui alt corp solid sau lichid se pot prezenta trei cazuri principale de udare, care se deosebesc prin mărimea unghiului θ, format de tangentele la cele două suprafețe care vin în contact, într-un punct de intersecție al acestora, numit *unghi de racord* (fig. VI. 9).

Unghiul de racord este legat de tensiunile superficiale sau *de tensiunile interfaciale* $\sigma_{l,s}$, $\sigma_{l,g}$, $\sigma_{s,g}$ (fig. VI. 10) ale celor trei interfețe care se intersectează, prin următoarea relație fundamentală:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{s,g} - \sigma_{l,s}}{\sigma_{l,g}} \qquad \text{(VI.13)}$$

care se deduce din condiția de echilibru dinamic al forțelor respective ($\sum \vec{\sigma} = 0$).

Relația (VI.13), cunoscută și sub numele de relația celor trei tensiuni sau *relația Young-Laplace* se poate scrie mai simplu atunci cînd se consideră tensiunile interfaciale $\sigma_{s,g}$ și $\sigma_{l,g}$ egale cu tensiunile absolute, față de vid :

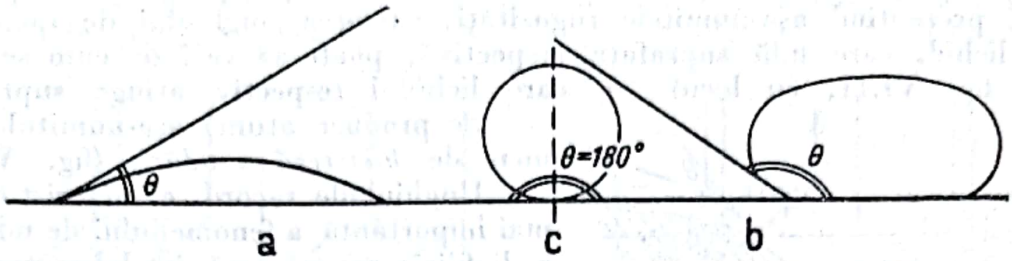


Fig. VI.9. Cele trei cazuri principale de udare :
$a - \theta < 90°$; $b - \theta = 180°$; $c - \theta > 90°$.

$$\sigma_{s,g} = \sigma_s \text{ și } \sigma_{l,g} = \sigma_l.$$

Înlocuind în relația (VI.13) se obține :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{l,s}}{\sigma_l}. \quad \text{(VI.14)}$$

Pentru ca udarea propriu-zisă să poată avea loc trebuie ca unghiul de racord θ din relația (VI.13) să fie real, ceea ce se traduce algebric prin inegalitățile evidente :

$$-1 < \frac{\sigma_s - \sigma_{l,s}}{\sigma_l} < 1. \quad \text{(VI.15)}$$

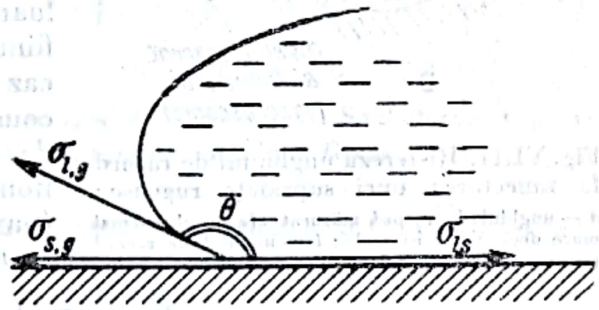


Fig. VI.10. Unghiul de racord θ și cele trei tensiuni interfaciale $\sigma_{s,g}$, $\sigma_{l,s}$ și $\sigma_{l,g}$ a căror condiții de echilibru duc la relația (VI.13) (indicii s, l și g se referă la fazele solid, lichid și gaz).

Pentru valori nereale ale acestei expresii au loc fie neudarea sau *liofobia* totală ($\cos\theta \leqslant -1$) fie *udarea totală, împrăștierea* sau *etalarea* ($\cos\theta \geqslant 1$).

Unghiul de racord este o caracteristică a fiecărui sistem interfacial dat (tabela VI.9).

TABELA VI.9

Unghiul de racord θ față de aer al unor sisteme bifazice mai cunoscute

Solidul	Lichidul	θ, grade	Solidul	Lichidul	θ, grade
Sticlă	Apă	0	SnO_2	C_7H_{16}	0
	C_6H_6	0		H_2O	0
	Hg	128—148	Grafit	H_2O	60—86
Silice	Apă	0		C_6H_6	0
	Acetonă	0	Parafină	Apă	105—106
	C_6H_6	0			
Hg	Apă	0	Talc	Apă	52—88
TiO_2(anh.)	Apă	0			
$BaSO_4$	Apă	0			

Totuși, în aplicațiile acestei mărimi trebuie să se țină seamă că ea poate depinde și de starea suprafeței.

În cazul solidelor, a căror suprafață nu este aproape niciodată perfect plană, prezentînd așa-numitele rugozități, valoarea unghiului de racord al unui lichid, care udă suprafața respectivă, poate să varieze, cum se vede și în fig. VI.11, cu locul în care lichidul respectiv atinge suprafața.

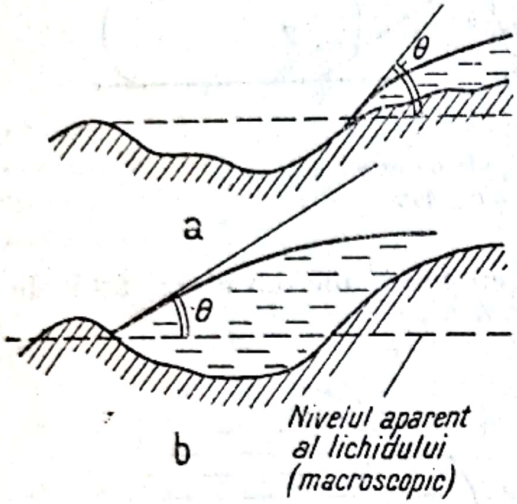


Fig. VI.11. Histereza unghiului de racord la umectarea unei suprafețe rugoase: *a* — unghiul de racord măsurat are o valoare mai mare decît valoa ea reală; *b* — unghiul de racord măsurat are o valoare mai mică decît valoarea reală.

Se produce atunci așa-numitul fenomen de *histereză a udării* (fig. VI.11).

Unghiul de racord, caracteristica cea mai importantă a fenomenului de udare și a liofiliei, se măsoară în laborator prin mai multe metode care sînt descrise în continuare.

c. **Etalarea și adeziunea.** Cu toate că etalarea nu constituie decît un caz particular al udării (cazul cînd $\cos\theta$ are o valoare imaginară mai mare decît 1) date fiind numeroasele aplicații ale acestui caz — îndeosebi în chimia coloizilor — el se consideră ca un nou fenomen, deosebit de udare. Pentru a caracteriza acest fenomen D u p r é observă că, la udarea (parțială) a unui solid, energia liberă totală a sistemului scade cu valoarea:

$$E_{ad} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{s,l}. \qquad \text{(VI.16)}$$

Mărimea E_{ad}, care conform relației (VI.16), numită și *ecuația Dupré*, are dimensiunile unei energii, se numește curent *energie de adeziune* (fig. VI.12, *a*).

În cazul în care are loc udarea totală (etalare), energia liberă a lichidului care se împrăștie nu se manifestă la interfața respectivă și energia liberă totală scade, atît cu energia interfacială ($\sigma_{s,l}$) cît și cu energia liberă transformată prin etalare (σ_l):

$$E_{et} = \sigma_s - (\sigma_l + \sigma_{s,l}) = E_{ad} - 2\sigma_l,$$

unde mărimea nou introdusă E_{et} se numește *coeficient de etalare*; termenul din dreapta al acestei relații poate fi considerat și el ca o energie de adeziune dintre două suprafețe ale unuia și aceluiași lichid (fig. VI.12, *b*) și poate fi dat sub forma:

$$2\sigma_l = E_c \qquad \text{(VI.17)}$$

E_c fiind numită și ea *energia de coeziune* (H a r k i n s). Cu această nouă notație, coeficientul de etalare se scrie sub forma mai simplă

$$E_{et} = E_{ad} - E_c. \qquad \text{(VI.18)}$$

Ținînd seama și de relația (VI.13), noile mărimi de mai sus se pot scrie din nou sub forma:

$$E_{et} = \sigma_l (\cos\theta - 1) \qquad \text{(VI.19)}$$

$$E_{ad} = \sigma_l (\cos\theta + 1) \qquad \text{(VI.20)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin aceste două relații, fenomenul etalării este acum definit. Comparînd relația (VI.19) cu inegalitățile (VI.15) se observă că, atunci cînd energia E_{et} este pozitivă, unghiul θ nu poate avea o valoare reală și lichidul se întinde complet ($\theta = 0$).

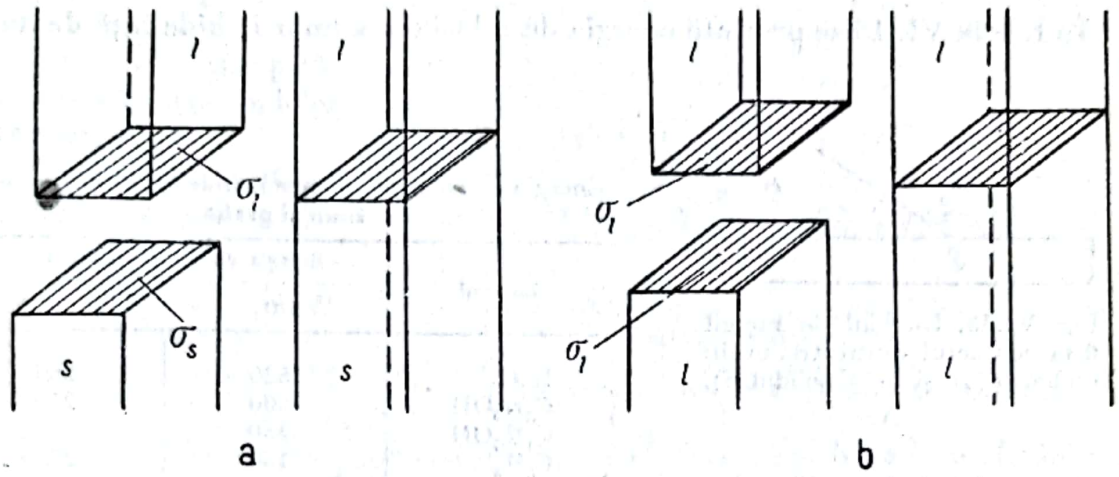


Fig. VI.12. Energia de adeziune (*a*) și energia de coeziune (*b*). Simbolurile *s* și *l* reprezintă, respectiv, fază solidă și fază lichidă (după Gregg).

Condiția suplimentară pentru ca să aibă loc udarea totală (etalarea) și nu neudarea se obține din cea de-a doua dintre inegalitățile (VI.15), adică:

$$\sigma_s + \sigma_l \geqslant \sigma_{s,l}.$$

ceea ce, conform ecuației lui Dupré (VI.16), se scrie:

$$E_{ad} \geqslant 0.$$

În concluzie: atunci cînd energia de adeziune și coeficientul de etalare al unui sistem sînt pozitive, lichidul cu tensiunea superficială mai mică se etalează pe solidul sau lichidul cu tensiunea superficială mai mare cu atît mai repede cu cît coeficientul (sau energia) de etalare este mai mare[1]).

W. D. Harkins a propus pentru caracterizarea etalării și o altă mărime, numită *energie de imersie* sau *tensiune de adeziune*:

$$E_{im} = \sigma_s - \sigma_{s,l} = E_{ad} - \sigma_l \qquad \text{(VI.21)}$$

sau, conform relației (VI.13):

$$E_{im} = \sigma_l \cos \theta. \qquad \text{(VI. 22)}$$

Ținînd seamă de acest nou parametru, caracteristic suprafeței solidului, se constată că: dintre două lichide care vin în contact cu al treilea lichid sau solid, acela care are tensiunea de adeziune E_{ad} mai mare îl dezlocuiește pe celă-

[1]) Condiția ca între cele două tensiuni σ_s și σ_l să existe relația $\sigma_s > \sigma_l$ este necesară însă nu e și suficientă, deoarece reciproca acestei condiții nu este adevărată decît în cazul în care toate condițiile din regula enunțată sînt îndeplinite.

Scanned with OKEN Scanner

lalt în stratul de umectare. În fig. VI.13 se reprezintă două lichide A și B în contact cu solidul S. Condiția de echilibru se exprimă în acest caz, conform relațiilor (VI.13) și (VI.16), prin relația :

$$E_{ad} = \sigma_A - \sigma_B + \sigma_{AB} \cos \theta_A$$

În tabela VI. 10 se prezintă energia de adeziune a unor lichide față de două solide.

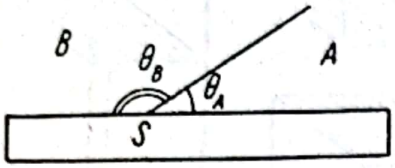


Fig. VI.13. Unghiul de racord θ la contactul dintre trei medii (lichidele A și B și solidul S).

TABELA VI.10

Energia de adeziune a unor lichide față de bioxid de titan și grafit

Lichidul	Energia de adeziune, erg/cm²	
	TiO_2	C
H_2O	520	265
C_2H_5OH	500	250
C_4H_7OH	350	—
C_6H_6	150	222

Trebuie să se țină seamă, însă, că energiile superficiale prin care s-au exprimat fenomenele de udare precedente [(VI.16) — (VI.21)] se schimbă în cursul formării stratului superficial prin două fenomene suplimentare importante : prin dizolvare la limita solid-lichid și prin adsorbție la limita lichid-gaz (vapori). Prin dizolvare, energiile superficiale iau, respectiv, valorile deosebite σ_s' și σ_l', care urmează o altă relație generală, stabilită de A n t o n o v (regula lui Antonov) :

$$\sigma_{s,l} = \sigma_s' - \sigma_l' \qquad \text{(VI.23)}$$

în care σ_s' și σ_l' reprezintă, respectiv, tensiunea (energia liberă) superficială a soluției l în solidul s, și invers.

Pentru a explica relația (VI.23) pe baza relației (VI.18), se admite că această relație este valabilă numai în primul moment al împrăștierii și numai la solidele liofile (v. Cap. X).

Prin adsorbția vaporilor la interfața lichid-gaz, tensiunea superficială se modifică de asemenea cu mărimea :

$$\pi = \sigma_l - \sigma_{l,vap} \qquad \text{(VI.24)}$$

numită și *presiune de împrăștiere* de care trebuie să se țină seama ori de cîte ori se cere un calcul mai precis al adeziunii sau al etalării.

§ 4. MĂSURAREA EXPERIMENTALĂ A CARACTERISTICILOR CAPILARE

a. Tensiunea superficială a lichidelor. Această mărime se măsoară prin două feluri de metode : 1) prin metode *independente* de udare (metode *absolute*) și 2) prin metode *dependente* de fenomenul udării, care sînt cele mai cunoscute, dar mai puțin precise.

În fig. VI.14 și VI.15 sînt reprezentate schematic principiile măsurării tensiunii superficiale prin metodele absolute.

Se cunosc patru metode din această categorie, bazate, respectiv, pe *măsurarea curburii suprafeței* și pe *măsurarea vibrațiilor periodice ale curburii*, prin următoarele trei procedee: vibrația jetului (vinelor) de lichid; vibrația picăturilor și vibrația undelor superficiale.

1. Metoda *curburii suprafețelor* constă în determinarea razelor principale de curbură ale picăturilor depuse pe suprafața unui corp solid (fig. VI.14).

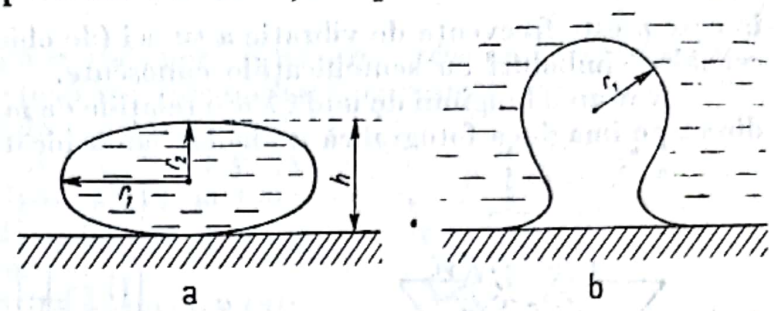


Fig. VI.14. Determinarea tensiunii superficiale prin metoda curburii suprafețelor:

a — o picătură de lichid depusă pe suprafața unui solid; *b* — o bulă de gaz care a aderat la suprafața unui solid scufundat în lichidul respectiv.

Determinările se fac optic, iar calculul se efectuează pe baza formulei lui Laplace, luînd presiunea capilară direct proporțională cu înălțimea h a picăturii. Fie:

$$\sigma = \frac{h\rho g}{1/r_1 + 1/r_2},$$

unde r_1 și r_2 sînt cele două raze principale de curbură a suprafeței (fig. VI. 14,*a*). În locul picăturilor se pot lua bule de gaz (aer) depuse pe suprafața unui solid scufundat în lichidul respectiv (fig. VI. 14, *b*).

Metoda *vibrațiilor periodice ale curburii* se aplică sub cele trei forme amintite. Caracteristica cea mai importantă care se măsoară în acest caz este lungimea de undă λ sau perioada de oscilație τ a mișcării respective (fig. VI.15).

2. În cazul *vinelor* (jetului) de lichid oscilante, calculul se efectuează după o relație stabilită de Rayleigh:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 r^3}{\nu^3 - \nu} \cdot \frac{\rho v^2}{\lambda^2},$$

în care r este raza unei secțiuni circulare (secțiunea de echilibru) prin vîna de lichid respectivă, v este viteza liniară de curgere a lichidului, iar ν este un coeficient care depinde de forma orificiului de curgere. Cînd acest orificiu este eliptic, $\nu = 2$, cînd este triunghiular, $\nu = 3$ etc.

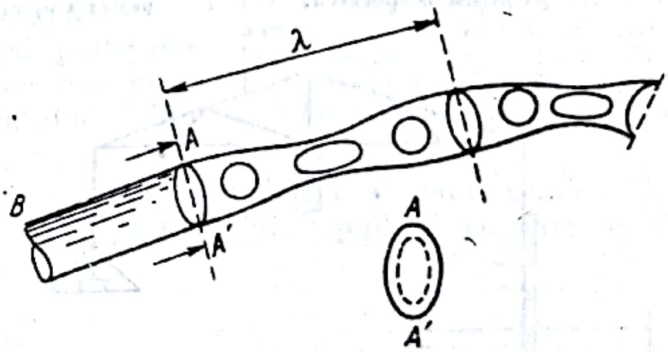


Fig. VI.15. Modificarea suprafeței de separație într-o vînă de lichid oscilantă și lungimea de undă λ a vibrației respective:

AA' — secțiune transversală în punctul de ieșire al vînei din tubul *B*.

3. În cazul *picăturilor oscilante*, calculul se efectuează cu o formulă a lui Lenard:

$$\sigma = \frac{3}{8}\frac{m}{\tau^3}, \qquad \text{(VI.25)}$$

în care τ este perioada de oscilație și m este masa unei picături.

4. În metoda *vibrației undelor superficiale*, calculul se efectuează cu formula stabilită de W. Thomson:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi}\rho n^2\lambda^3 - \frac{g\lambda^2\rho}{4\pi^2}, \qquad \text{(VI.26)}$$

în care n este frecvența de vibrație a sursei (de obicei vîrful unui diapazon), iar celelalte simboluri au semnificațiile cunoscute.

Măsurarea lungimii de undă λ din relațiile de mai sus se efectuează de obicei direct pe imaginea fotografică a vinelor sau a picăturilor respective.

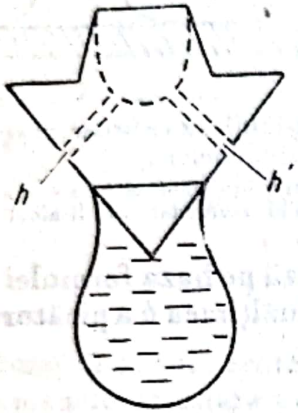


Fig. VI.16. Capilară modificată pentru determinarea tensiunii superficiale prin metoda cîntăririi picăturilor. Lichidul se scurge prin deschiderile laterale h, h', formînd picătura respectivă.

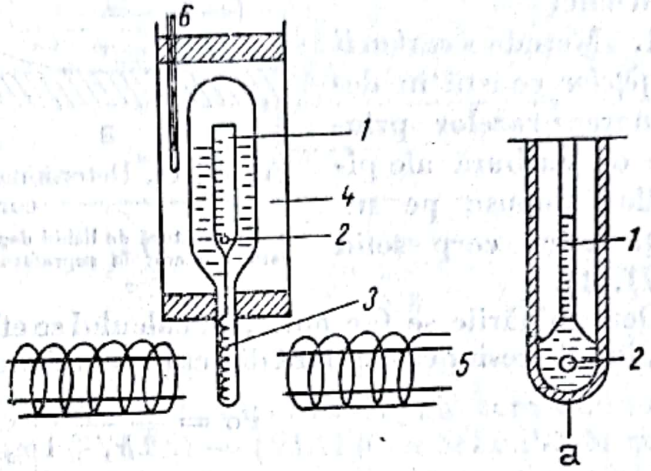


Fig. VI.17. Aparatul Ramsay-Shields pentru măsurarea variației tensiunii superficiale cu temperatura:

1 — capilară (*a* — capilara mărită); *2* — orificiu de pătrundere a lichidului în capilară; *3* — sîrmă de fier; *4* — vas de termostatare; *5* — electromagnet; *6* — termometru. Sîrma *3*, sub acțiunea electromagnetului *5*, antrenează capilara în mișcare pentru a ușura pătrunderea lichidului prin orificiul *2*.

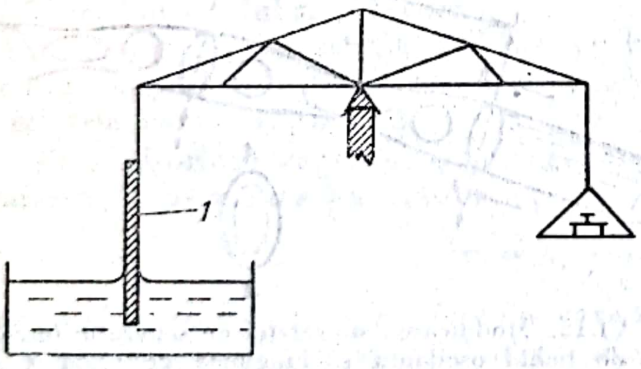


Fig. VI.18. Metoda lamei a lui Wilhelmy. Metoda constă în determinarea greutății lichidului care se urcă pe o lamă subțire de sticlă sau platină *1* scufundată în lichidul respectiv.

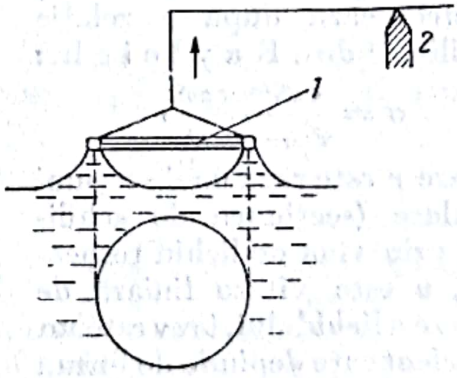


Fig. VI.19. Tensiometrul Lecomte du Nouy (schemă de principiu). Principiul metodei constă în măsurarea cu ajutorul balanței 2 a forței de rupere a stratului de umectare care aderă la inelul de platină *1*.

În fig. VI.16 — VI.19 sînt reprezentate schematic principiile metodelor relative, curente. Alte detalii asupra determinării prin aceste metode, cum este

metoda Rehbinder, se găsesc în manualele de laborator (v. de ex. I. N. Putilova „Lucrări practice de chimie coloidală", trad. din l. rusă. București, Editura tehnică, 1954).

b. **Tensiunea superficială a solidelor.** Măsurarea tensiunii superficiale a solidelor se face prin : 1) metode mecanice bazate pe manifestările directe ale tensiunii superficiale, metode datorite, în special, savanților sovietici V. D. Kuznețov și V. P. Lazarev (fig. VI.20) și 2) metode bazate pe efectele dizolvării (căldura de dizolvare, căldura specifică și solubilitatea).

Plecînd de la observația făcută pentru prima dată de van't Hoff, că pulberile cu particule mai fine au tensiune de vapori și solubilități mai mari, W o. Ostwald și, mai tîrziu, alți cercetători, au pus la punct o metodă de determinare a energiei superficiale din variația solubilității cu raza particulelor r.

Calculul energiei superficiale se efectuează, în acest caz, cu o formulă analogă ecuației termodinamice a tensiunilor de vapori (VI.2):

$$\ln \frac{a}{a_0} = \frac{2\sigma V_M}{rRT}, \qquad \text{(VI. 27)}$$

în care a, a_0 sînt, respectiv, activitatea substanței dizolvate în stare de particule cu raza r și activitatea substanței dizolvate molecular.

Metoda este aplicabilă numai pulberilor greu solubile și este afectată de numeroase erori datoritei, în special efectelor stratului dublu electric și îmbibării (absorbției).

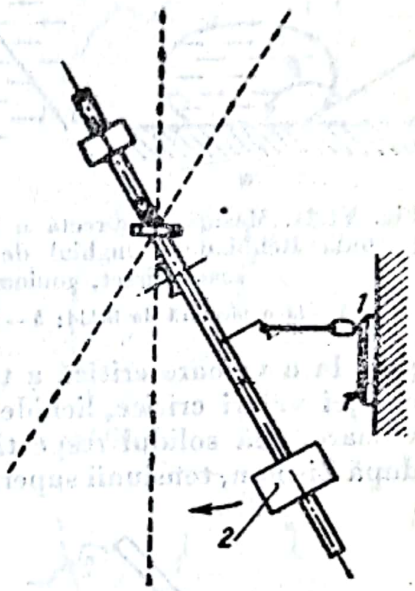


Fig. VI.20. Pendulul lui Lazarev pentru determinarea tensiunii superficiale din clivajul cristalelor (de ex. mică). Energia superficială a cristalului *1*, *1'* se măsoară prin lucrul mecanic produs de pendulul *2*, care se transformă parțial în lucru mecanic de clivaj.

În tabela VI.11 se prezintă energia superficială a unor combinații insolubile și starea de dispersare (raza particulelor) a pulberii cu care s-au efectuat determinările respective.

TABELA VI. 11

Tensiunea superficială (medie) a unor combinații greu solubile (precipitate) determinate prin metoda variației solubilității

Substanța	PbJ_2	$CaSO_4$	Ag_2CrO_4	PbF_2	$SrSO_4$	$BaSO_4$	CuF_2	$BaSO_4$
σ, dyn · cm^{-1}	130	370	575	900	1 400	1 250	2 500	385
Raza particulei, r	0,4	0,2—0,5	0,3	0,3	0,25	0,1	0,3	0,2—0,3
Creșterea solubilității, %	2	4,8	10	9	26	80,0	—	12,3

c. **Unghiul de racord.** Măsurarea unghiului de racord se face direct, goniometric, prin metoda Rehbinder (fig. VI.21 și fig. VI.22), sau prin metode de adsorbție și îmbibare.

Antonov a propus mai de mult o metodă de determinare a energiei superficiale a solidelor, față de o pastă, considerînd tensiunea superficială a solidului egală cu tensiunea superficială a pastelor care au un unghi de racord nul față de solidul respectiv (fig. VI.23).

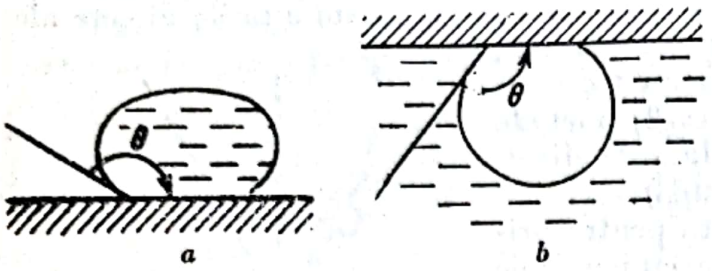


Fig. VI.21. Măsurarea directă a unghiului de racord (metoda Rehbinder). Unghiul de racord θ se măsoară direct, goniometric :

a — la o picătură de lichid; *b* — la o bulă de gaz.

Pentru determinarea tensiunii superficiale pe această cale se pot folosi, de asemenea, și substanțe organice din serii omologe. După Zisman, unghiul de racord al lichidelor organice crește progresiv față de un același corp solid, conform relației :

$$\cos\theta = a - b\sigma, \qquad \text{(VI.28)}$$

pînă la o valoare critică a tensiunii superficiale, de la care $\sigma = a/b$. Deasupra acestei valori critice, lichidele respective au unghi de racord finit și sub această valoare, udă solidul respectiv. Această tensiune superficială critică corespunde, după Zisman, tensiunii superficiale a solidului. Pe această cale s-au obținut rezultate bune pentru teflon, politenă și alți polimeri.

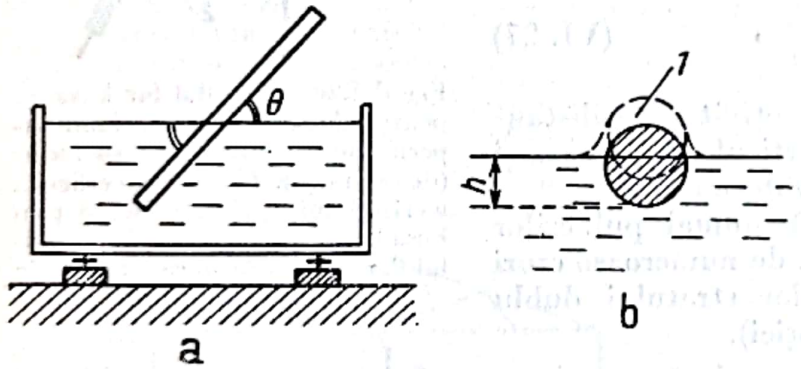


Fig. VI.22. Metodele de măsurare a unghiului de racord :

a — metoda plăcii înclinate; *b* — metoda scufundării cilindrului. Cilindrul *1* se scufundă în lichid pînă cînd se acoperă cu un film de lichid, și deci, unghiul de racord dispare. Unghiul de racord inițial se calculează apoi geometric din adîncimea de scufundare a cilindrului.

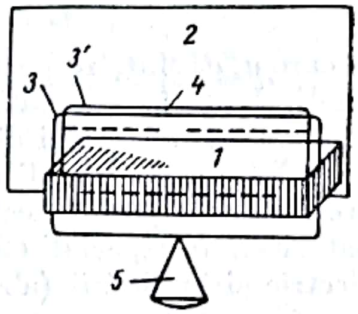


Fig. VI.23. Metoda Antonov de determinare a tensiunii superficiale a pastelor :

1 — suport; *2* — ecran de sticlă; *3*, *3'* — fire de sticlă; *4* — locul de fixare a pastei; *5* — taler pentru greutăți suspendat de firul *3*, cu care se măsoară forța de rupere a peliculei de pastă aderentă la firele *3*, *3'*.

d. **Suprafața specifică.** Conform relației (VI.1), suprafața specifică este factorul extensiv al energiei superficiale și, în consecință, cea mai importantă caracteristică capilară a particulelor coloide. Matematic, suprafața specifică se poate exprima în mai multe moduri, cu aproximație mai mică sau mai mare. Ca și în cazul unui contur sau al unui litoral (fig. VI. 24), mărimea (aria) suprafeței depinde de scara de observație la care s-a efectuat determinarea.

Cea mai simplă relaţie matematică a suprafeţei specifice s_{sp} este relaţia v. şi relaţia (II.4c)] :

$$s_{sp} = \frac{\alpha}{d} \quad \text{sau} \quad s_{sp} = \frac{\alpha}{\rho d}, \tag{VI.29}$$

în care α, *coeficientul de formă* al sistemului, este (în cazul sistemelor monoforme) egal cu 6 pentru cub, cu 4,86 pentru sferă etc.

În funcţie de diametrul eficace statistic, s_{sp} se exprimă prin relaţia (II.4c). În acest caz, s_{sp} se numeşte şi suprafaţă eficace (cum este, de exemplu, suprafaţa secţiunii normale pe direcţia de mişcare a unei particule în stare de curgere laminară). Cînd se cunosc *suprafaţa specifică moleculară* s^* şi capacitatea de adsorbţie, suprafaţa specifică se calculează cu relaţia :

$$s_{sp} = a_\infty N s^*. \tag{VI.30}$$

Suprafaţa specifică moleculară se poate determina prin calcul din densitatea stărilor condensate (lichid, solid) sau experimental, prin adsorbţia substanţelor tensioactive (adsorbţia din soluţie, v. cap. VI. B).

Fenomenul cel mai important pe care se bazează majoritatea metodelor experimentale de determinare a suprafeţei specifice este fenomenul fizico-chimic al adsorbţiei, care este tratat în cap. VII.

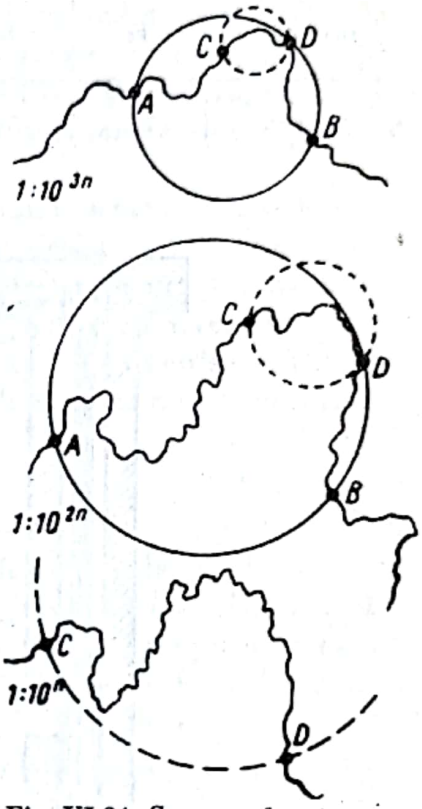


Fig. VI.24. Creşterea lungimii unui litoral *CD* prin micşorarea treptată a scării de observaţie.

Deosebit de această metodă, generală, se mai aplică şi o serie de metode mecanice şi optice, cum sînt analiza de cernere, analiza microscopică, metoda „profilografului", metoda dilatometrică sau porozimetrică (fig. VI.25), sau metode bazate pe diferite fenomene fizico-chimice, ca : permeabilitatea capilară (v. cap. II şi XI), viteza de evaporare şi condensare, metoda atomilor marcaţi, conductibilitatea termică (K i s t l e r, 1942), interferenţa, difracţia razelor X, udarea, presiunea de adeziune, dizolvarea, polarizarea electrozilor (B o w d e n şi R i d e a l, 1928), cristalizarea în pori (A. F r e y şi W i s s l i n c k, 1936).

În general, aceste metode prezintă trei deficienţe principale : se limitează numai la anumite cazuri speciale, cer un timp îndelungat şi dau o valoare aproximativă a suprafeţei (cu excepţia metodei roentgenografice şi a metodei umectării).

Metodele de adsorbţie, care vor fi tratate în Cap. VII, sînt mult mai comode şi, în acelaşi timp, mult mai precise. Metodele bazate pe adsorbţie permit, pe lîngă aceasta, să se estimeze, în anumite cazuri, şi gradul de eterogeneitate al suprafeţei, datorit caracterului semiconductor al acesteia, sau aşa-numita *suprafaţă absolută*. Se creează ceea ce Volkenstein, Roghinski ş.a. au numit istoria sau „biografia" suprafeţei, noţiune deosebit de importantă în cataliza industrială.

În tabelele VI.12 și VI.13 sînt prezentate, ca exemplu, valorile suprafeței specifice aparente a unor metale, determinate prin metode fizico-mecanice, și suprafața specifică a silicagelului determinată prin metoda umectării (v. și Cap. VII). Alte rezultate se vor arăta la sfîrșitul Cap. VII.

TABELA VI.12

Suprafața specifică aparentă (rugozitatea) unor metale

Metalul	Pt	Ni	Ni șlefuit cu șmirghel	Ni vechi	Ag decapat	Ni decapat
s_{sp}, cm^2/cm^3	2,1	3,5	9,7	29	37,0	46

TABELA VI.13

Suprafața specifică a silicagelului, determinată din căldura de umectare cu cinci lichide diferite

Lichidul	s_{sp}, m^2/g
H_2O	500
C_6H_6	430
$CHCl_3$	450
$C_6H_5NO_2$	450
CCl_4	450

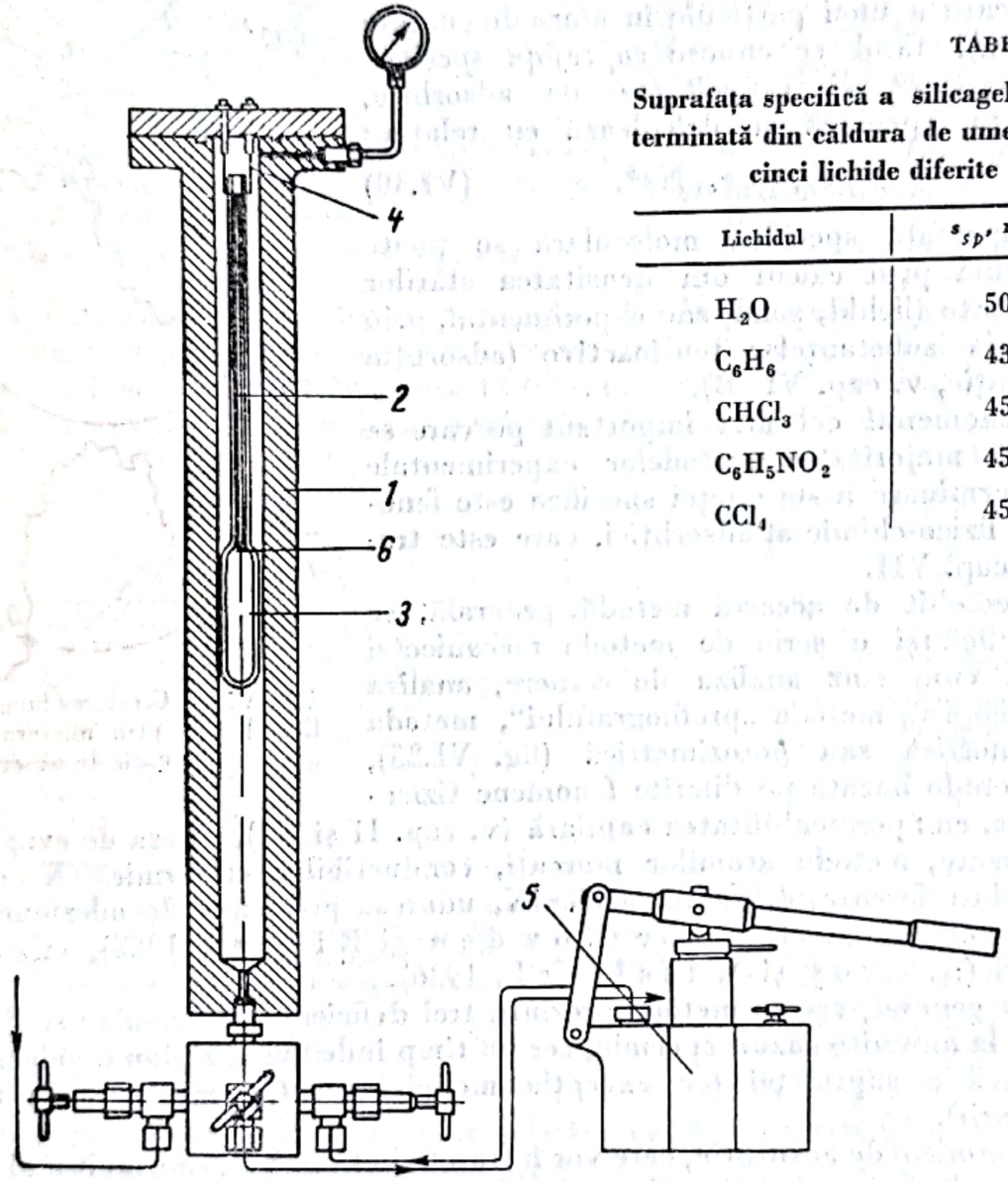


Fig. VI.25. Porozimetrul cu mercur pentru măsurarea suprafeței specifice și a porozității:

1 — bombă de protecție; *2* — tub de sticlă gros, capilar; *3* — vas de expansiune (dilatare) cu proba de cercetat; *4* — fire de Pt; *5* — pompă de ulei; *6* — orificiu capilar pentru aer. Principiul de funcționare al porozimetrului se bazează pe variația rezistenței firelor de platină cu nivelul mercurului din capilara respectivă, care dă presiunea corespunzătoare porozității și suprafeței specifice a probei analizate.

Scanned with OKEN Scanner

B. STRATURI SUBȚIRI

Suprafața de separație considerată pînă acum, a cărei arie s-a măsurat pe baza fenomenelor capilare, are numai un sens geometric, abstract.

Straturile subțiri sau filmele, care fac obiectul acestui capitol, avînd o singură dimensiune dispersată (grosimea), sînt mai apropiate de sistemele macroscopice, decît toate celelalte sisteme coloide. La aceste straturi, suprafața de separație fiind ea însăși nedispersată are și un sens fizic concret, fapt pentru care straturile subțiri se mai numesc și *sisteme bidimensionale* sau *suprafețe fizice*.

Cunoașterea acestor straturi a lămurit nu numai sensul fizico-chimic, intim, al noțiunii de suprafață, dar a adus un element decisiv și în cunoașterea fenomenului de adsorbție, unul dintre cele mai generale fenomene de suprafață care este tratat în capitolul următor (VII). Pentru aceste motive, straturile subțiri, cu toate că fac parte din sistemele disperse, care sînt descrise în Partea a treia, vor fi studiate în acest loc împreună cu celelalte fenomene de suprafață.

§ 5. GENERALITĂȚI

Efectele deosebite, uneori neașteptate, produse de straturile subțiri de ulei și soluțiile de săpunuri, sînt cunoscute din cele mai vechi timpuri [1]). Cauzele care produc aceste efecte nu au fost însă stabilite decît la începutul acestui secol, cînd s-a măsurat direct grosimea straturilor respective și s-a studiat structura, acțiunile mecanice și transformările lor fizico-chimice.

Astfel, N e w t o n a studiat, încă din secolul al XVII-lea, proprietățile optice ale unor straturi subțiri (efectele de interferență, inelele lui Newton), iar B. F r a n k l i n a observat, încă din secolul al XVIII-lea (1765), mobilitatea deosebită a straturilor de ulei depuse pe apă [2]), determinînd și grosimea lor (circa 25 Å). Studiul direct experimental al straturilor subțiri nu începe, însă, propriu-zis, decît pe la sfîrșitul secolului trecut, printr-o descoperire întîmplătoare făcută de cercetătoarea A. Pockels, care a măsurat tensiunea superficială a straturilor respective.

A. P o c k e l s a observat (1891), cu ajutorul unui dispozitiv experimental foarte simplu, care poate fi considerat ca „strămoș" al aparatului numit *balanța bidimensională*, că o peliculă de ulei depusă pe suprafața apei are o tensiune superficială mai mică sau mai mare, după grosimea peliculei respective, efectul grosimii stratului de ulei fiind reproductibil și continuu într-un interval, dat, de grosime.

---

[1]) Navigatorii cunoșteau din cele mai vechi timpuri acțiunea de liniștire exercitată de un strat de ulei depus pe suprafața apei, asupra valurilor, pe timpul marilor furtuni.

[2]) Experiențe efectuate de celebrul fizician în timpul cînd era ambasador al tinerei republici americane (pe atunci) pe un iaz de la Clapham-Common, lîngă Londra.

Reluînd aceste cercetări, R a y l e i g h a constatat cu surprindere, ceva mai tîrziu (1899), că domeniul de variație a tensiunii superficiale a peliculei de ulei este în directă legătură cu dimensiunile moleculelor acizilor grași respectivi, situîndu-se întotdeauna între 1 și 2 diametre moleculare (v. fig. VI.26).

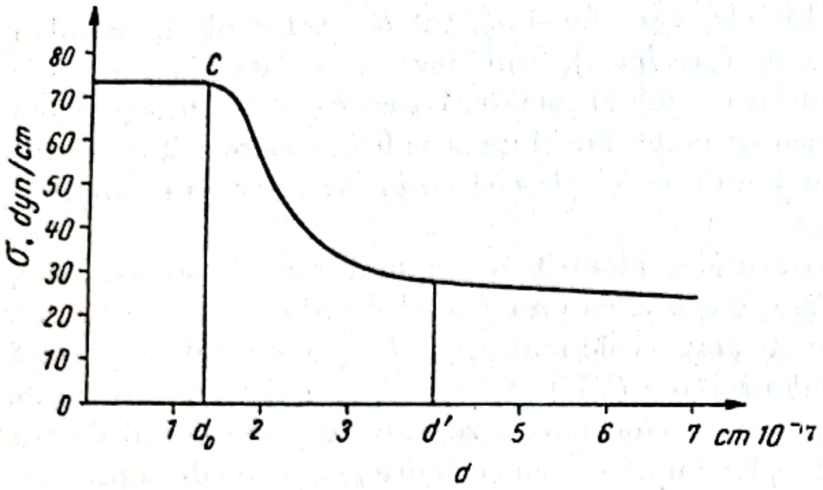


Fig. VI.26. Izoterma tensiunii superficiale a filmelor de ulei: d_0 — grosimea filmului monomolecular; d' — grosimea filmului la care încetează „dansul camforului" determinat de presiunea superficială (Rayleigh, 1899).

Creșterea suprafeței specifice a uleiului, ca și a oricărui alt corp, prin dispersare, este însoțită, în sistemele bifazice, cum sînt cele de mai sus, de o creștere echivalentă a energiei libere superficiale [conform relației (VI.1)], pentru menținerea echilibrului termodinamic. Această creștere se manifestă la peliculele de ulei respectiv tocmai prin acea creștere a energiei libere superficiale care a fost studiată de Pockels și Rayleigh și are asupra mediului înconjurător efectele amintite.

Plecînd de la acest prim rezultat, I. L a n g m u i r a studiat și a demonstrat teoretic, mai tîrziu, toate proprietățile fizico-chimice ale straturilor respective, care au primit numirea generală de filme. Folosind efectele mecanice de mai sus, Langmuir a construit pentru prima dată și aparatul cunoscut sub numele de balanța bidimensională, sau *balanța lui Langmuir* (fig. VI.27).

Grosimea straturilor de ulei și tensiunea lor superficială se determină după metoda originală a lui Pockels, izolînd, cu ajutorul a două benzi plutitoare (hîrtie parafinată etc.), așezate pe suprafața apei dintr-o cuvă (vasul *4* din fig. VI. 27) o porțiune determinată a peliculei de ulei respective. Cantitatea de ulei care formează pelicula este și ea determinată, prin metode cantitative În acest scop, uleiul se adaugă cu o pipetă specială (ca aceea reprezentată în fig. VI. 28). Uleiul este folosit sub formă de soluție diluată într-un dizolvant volatil, capabil să se evapore imediat după picurare.

În aceste condiții, pelicula de ulei, a cărei tensiune superficială este mai mică, exercită imediat o acțiune mecanică asupra suprafeței înconjurătoare și, deci, asupra benzilor plutitoare de mai sus.

Balanța lui Langmuir, numită uneori și *dinamometru superficial*, se realizează atașînd la banda plutitoare (*3*, fig. VI. 27) brațul unei balanțe foarte sensibile, cu care efectul mecanic produs asupra benzii plutitoare se măsoară prin cîntărire directă sau după deviațiile brațului balanței.

Presiunea exercitată asupra benzii plutitoare în balanța bidimensională poate fi pusă în evidență și prin alte experiențe, cum sînt experiențele lui

Devaux, „dansul camforului", „tunul superficial" a lui Marcelin (fig. VI. 29) etc. Această presiune, numită *presiune superficială*, este cea mai importantă caracteristică a tuturor straturilor subțiri, de care se leagă toate interpretările teoretice și aplicațiile „fluidelor cu două dimensiuni".

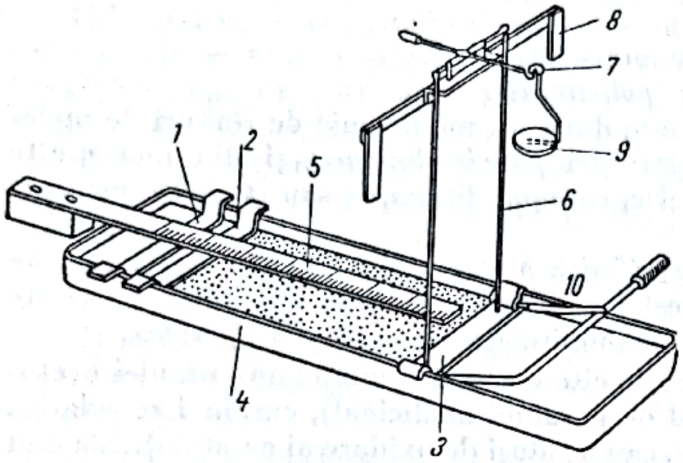


Fig. VI.27. Balanța bidimensională (Langmuir, 1917): *1, 2, 3* — benzi plutitoare care delimitează suprafața filmului; *4* — cuva cu apă; *5* — riglă gradată; *6* — cadrul de sîrmă metalică subțire, avînd atașat brațul *7* din același material (pîrghia), al balanței; *8* — suportul pîrghiei balanței; *9* — taler pentru greutăți; *10* — injector de aer. Aria filmului se determină măsurînd lungimea filmului respectiv cu ajutorul riglei gradate *5*.

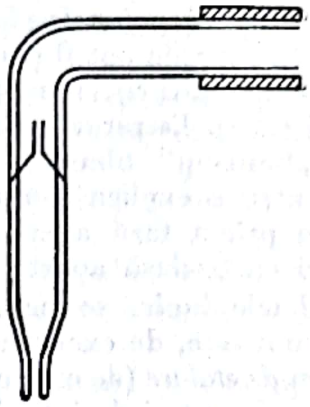


Fig. VI.28. Pipetă utilizată în studiul experimental al filmelor.

Micșorarea tensiunii superficiale a apei a fost observată, de altfel, și înaintea experiențelor cu filme insolubile, la soluțiile de săpun sau de alte săruri ale acizilor grași, numite *substanțe tensioactive* (v. „Introducere"). Pe suprafața soluțiilor acestor substanțe se formează în urma adsorbției un strat superficial cu proprietăți asemănătoare filmelor propriu-zise (insolubile).

Studiul teoretic al acestor „straturi solubile" a început înaintea studiului celorlalte straturi, fiind făcut prima dată de J. W. G i b b s, pe baze termodinamice. El este în legătură directă cu fenomenele de *adsorbție* care fac obiectul capitolului următor; de aceea, aceste straturi vor fi desemnate aici sub numele de *straturi de adsorbție*.

În aceeași vreme s-au mai studiat, de asemenea, și straturile sau peliculele independente formate de baloanele de săpun sau de spumă, straturile cristaline, cristalele lichide, cristalele lamelare etc.

În rezumat, principalele clase de straturi subțiri care vor fi studiate în acest capitol și în capitolul următor sînt:

— straturile lichid-gaz insolubile sau „filmele" propriu-zise;

— straturile interfaciale ulei-lichid sau solid-solid;

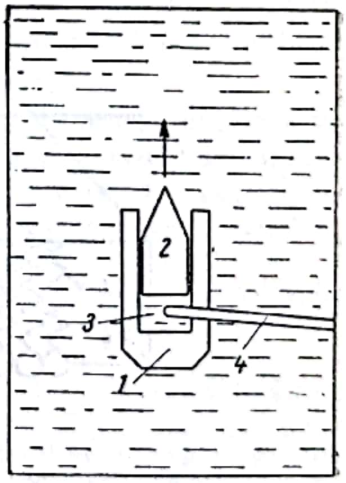


Fig. VI.29. Tunul superficial al lui A. Marcelin: *1* — foiță de mică; *2* — „proiectilul" tunului, din același material; *3* — pată de ulei care se depune cu ajutorul baghetei *4*.

— straturile lamelare solide și lichide (cristale lichide);
— straturile de adsorbție, lichid-gaz (solubile);
— straturile de adsorbție solid-gaz sau solid-lichid (insolubile).

Deosebit de aceste clase, straturile subțiri se mai clasifică, după starea lor de agregare, în straturi : *lichide*, *solide* sau *gazoase*, cum și după grosime. După grosime, straturile subțiri pot fi :

— *straturi monomoleculare* sau monostraturi și
— *straturi polimoleculare* sau *polistraturi*.

Polistraturile pot fi și ele formate dintr-un număr mic de rînduri de molecule (monostraturi), numindu-se straturi *paucimoleculare*, și din mai multe rînduri sau polistraturile propriu-zise, care pot fi *simple* sau *etajate* (*construite*) (engl. „built-up" films).

Pentru a explica comportarea diferită a straturilor lichide, insolubile, de ulei, în prima fază a etalării acestora, W. H a r k i n s consideră și aceste straturi ca o clasă aparte de filme, numite *straturi* sau *filme duplex*.

Filmele duplex se formează ori de cîte ori se depune pe apă un ulei neetalabil (cum este, de exemplu, uleiul de parafină medicinal), căruia i se adaugă un *agent de etalare* (de ex. acid oleic, sau produși de oxidare ai acestuia). Ele dau cunoscutele culori de interferență și difracție ale petelor de ulei împrăștiat pe apă și sînt instabile, descompunîndu-se după cîtva timp în insule (lentile) înconjurate de monostratul agentului de împrăștiere.

§ 6. CARACTERISTICILE GENERALE ALE STRATURILOR SUBȚIRI ȘI DETERMINAREA LOR EXPERIMENTALĂ

a. **Dimensiunile straturilor subțiri și forțele superficiale.** Cele dintîi caracteristici ale straturilor subțiri, care s-au putut măsura direct la filmele insolubile, sînt *suprafața* și *grosimea* (fig. VI.30). Măsurînd direct suprafața peliculelor de

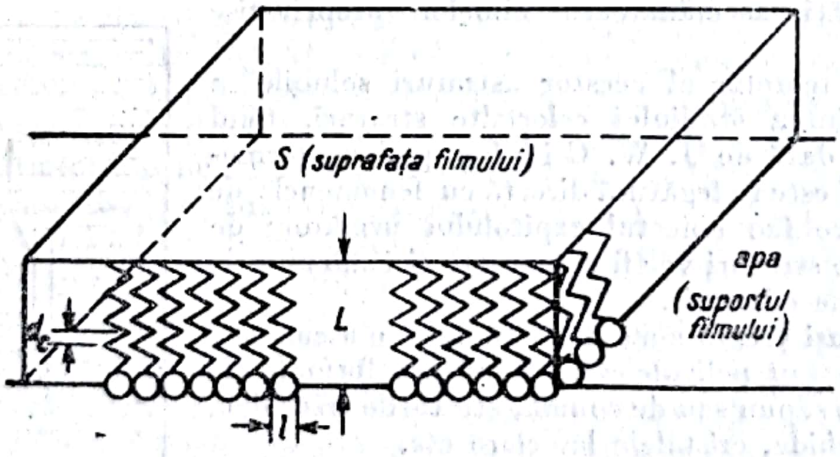


Fig. VI.30. Dimensiunile unui film :
S—suprafața ; *L*—grosimea ; d_c—distanța dintre doi atomi de C ai moleculei de grosime *l*.

ulei depus pe apă, F r a n k l i n a calculat pentru prima dată o suprafață specifică de circa 267 m^2/g, căreia îi corespunde o grosime de circa 4 mμ. Aproximativ aceeași valoare a fost obținută și de R a y l e i g h, cu o sută de

ani mai tîrziu, această grosime fiind limita de la care începe scăderea tensiunii superficiale, măsurată de A. Pockels (sau limita de la care încep a se manifesta proprietățile specifice ale filmelor propriu-zise).

Tensiunea superficială este o altă caracteristică importantă a acestor straturi, îndeosebi pentru studiul straturilor solubile sau al straturilor de adsorbție. Cele mai indicate metode de măsurare a tensiunii superficiale a straturilor subțiri sînt metoda tensiometrică și metoda Wilhelmy (metoda scufundării lamei; v. Cap. VI § 4) sau o modificare a metodei tensiometrice (du Nouy), realizată de Rayleigh tocmai în acest scop.

Prin studiul amănunțit al tensiunii superficiale s-a constatat că sistemele disperse se pot împărți în trei grupe principale, în ce privește variația tensiunii superficiale cu concentrația:

1) *soluții coloide* propriu-zise, în care nu se modifică de loc tensiunea superficială a dizolvantului (mediului);

2) *soluții de proteine*, polipeptide și alți *polimeri* care reduc tensiunea superficială cu 10—30% (de ex. soluțiile de gumă arabică, ovalbumină etc.), după concentrația lor;

3) *soluții de săpunuri* și de alte substanțe asemănătoare (detergenți, solubilizatori etc.), care modifică tensiunea superficială în proporția cea mai mare, în general după o curbă de variație cu concentrația caracteristică (v. fig. VII.2, curba *1*).

În cazul filmelor lichid-lichid, reducerea tensiunii interfaciale poate ajunge pînă la zero (100%), lichidele devenind atunci miscibile.

Substanțele din această ultimă categorie au fost denumite, în consecință, *substanțe tensioactive*, și se studiază în mod deosebit (v. Partea a treia, Cap. X).

Straturile subțiri insolubile au o comportare mijlocie, încadrîndu-se în cea de-a doua categorie de mai sus (v. fig. VII. 2 curbă *2*).

Presiunea bidimensională este o altă caracteristică a straturilor subțiri. În locul tensiunii superficiale, comportarea filmelor este caracterizată mai bine cu ajutorul presiunii superficiale sau bidimensionale.

Presiunea bidimensională este egală, matematic, cu diferența dintre tensiunea superficială σ_l a lichidului-suport (a substratului) și aceea a lichidului (a stratului) suprapus σ_f exercitîndu-se tangențial, ca și tensiunea superficială, dar în sens opus. De aceea, presiunea superficială se poate înregistra imediat prin acțiunile sale mecanice, cum s-a arătat și mai înainte.

Valorile pe care le capătă presiunea bidimensională conform ecuației sale de definiție:

$$\pi = \sigma_l - \sigma_f, \tag{VI.31}$$

sînt de același ordin de mărime ca ale tensiunii superficiale și se exprimă prin aceleași unități.

În cazul filmelor de acid oleic depus pe apă, relația de mai sus duce la valoarea limită de echilibru $\pi = 39$ dyn/cm, care, exercitîndu-se asupra unui strat de apă cu grosimea de 25 Å, corespunde unei presiuni tridimensionale enorme (circa 100 at). În adevăr, pe lungimea de 1 cm, în cazul apei sînt $\sqrt[3]{N/18}$ mole-

cule, sau circa $3 \cdot 10^7$ molecule, iar într-un strat cu lungimea de 1 cm și cu grosimea de 25 Å sînt : $3 \cdot 10^7 \times 10 = 3 \cdot 10^8$ molecule [1]).

Față de numărul de molecule care se găsesc pe 1 cm^2 (asupra căruia se exercită presiunea tridimensională), și anume $(N/18)^{2/3}$, numărul precedent este de circa $3 \cdot 10^6$ ori mai mic.

În consecință, presiunea respectivă va trebui să fie de tot atîtea ori mai mare, sau :

$$p = 39 \text{ [dyn]} \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ [cm}^{-2}\text{]} \approx 100 \text{ at.}$$

Determinarea presiunii bidimensionale se efectuează numai cu aparate foarte sensibile, cum este balanța Langmuir sau balanța Marcelin-Adam, la care balanța simplă cu pîrghie a fost înlocuită cu o balanță de torsiune. Sensibilitatea balanțelor bidimensionale moderne (fig. VI. 31) cum este balanța mai nouă Paddington [2]), atinge o valoare de $3 \cdot 10^{-3}$ dyn/cm.

Pentru a măsura presiunea bidimensională a soluțiilor sau a straturilor subțiri *solubile*, balanța bidimensională a fost modificată ataşînd la banda plu-

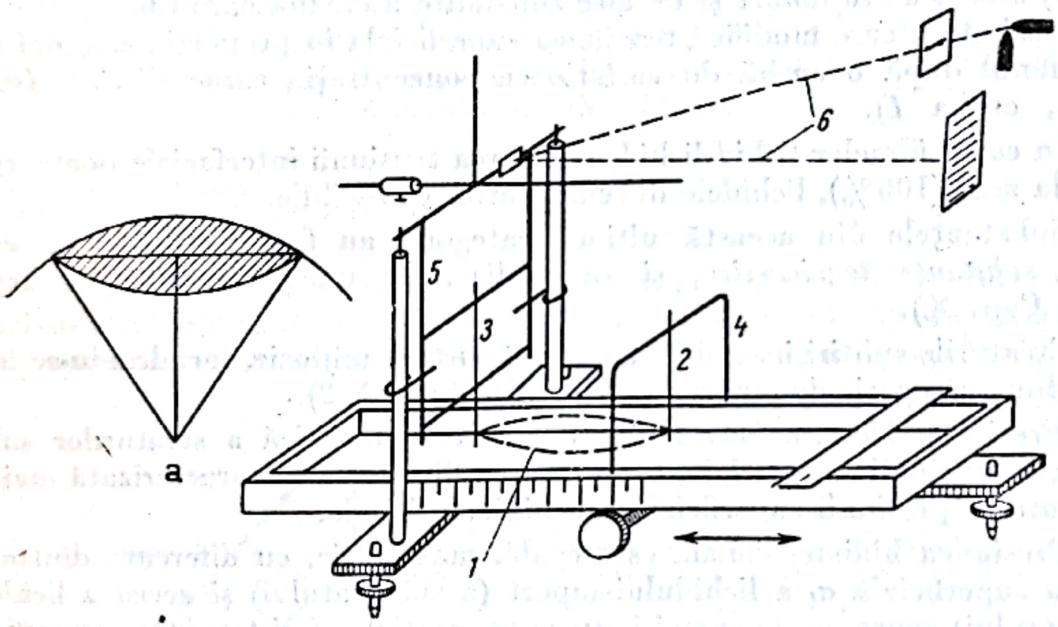


Fig. VI.31. Balanță bidimensională modernă :

1 — buclă de fir de nailon atașată la baghetele de sticlă *2* și *3* și acestea, la cadrele metalice *4* și *5*; *6* — sistemul optic pentru determinarea deviațiilor balanței.

Pentru măsurare se adaugă în interiorul buclei o substanță tensioactivă cunoscută și uleiul necunoscut în exterior, măsurîndu-se forța necesară pentru a aduce bucla la forma circulară arătată în *a*.

titoare (asupra căreia se exercită presiunea) și o *diafragmă* elastică (de ex. o membrană semipermeabilă de cauciuc) care traversează soluția, separînd-o de lichidul pur sau de altă soluție, față de care trebuie determinată presiunea

[1]) Grosimea straturilor de ulei fiind, în general, de 25 Å și diametrul mediu, molecular, al apei de circa 2,5 Å, unui monostrat de ulei îi vor corespunde 10 molecule de apă, ca mai sus.

[2]) Balanța Paddington este construită dintr-un fir subțire de cuarț arcuit în formă de D și așezat pe suprafața apei. Partea arcuită a D-ului este suspendată de un alt fir, asupra căruia se transmite presiunea.

Scanned with OKEN Scanner

bidimensională. Aceată perfecționare a balanței bidimensionale a fost executată pentru prima dată de J. W. Mc. Bain și D. A. Wilson (1937). Dispozitivul respectiv se numește, uneori, și cuva PLAWM (fig. VI.32) după numele acelora care au contribuit la perfecționările ei succesive [1]).

Tensiunea superficială, îndeosebi aceea a amestecurilor, are două valori deosebite. Tensiunea superficială și presiunea bidimensională considerate pînă acum sînt mărimi de echilibru, statice. Or, în cazul straturilor de adsorbție și al filmelor insolubile, tensiunea superficială și presiunea bidimensională au o valoare *dinamică*, care poate diferi uneori foarte mult de valoarea de echilibru *statică*. De obicei, timpul de stabilire a echilibrului în aceste straturi este de cîteva minute (fig. VI.33), dar poate fi și mai lung.

Astfel, o soluție 1% de acid palmitic în fenol sau în hexan ajunge la echilibru abia după cîteva ore. De această proprietate a straturilor subțiri, numită de obicei și „efect de îmbătrînire" sau „maturizare", trebuie să se țină seamă la toate determinările menționate.

Presiunile superficiale foarte mici, care se măsoară cu aparatele descrise mai înainte, corespund unor cantități foarte mici de substanță superficială. Într-adevăr, dacă unei presiuni de cîteva zeci de dine pe centimetru îi corespunde un număr n de $10^6 - 10^7$ molecule/cm, ca acela calculat anterior, unei presiuni de 100—1 000 de ori mai mici îi va corespunde

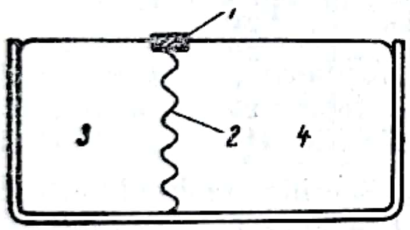


Fig. VI.32. Secțiunea transversală prin cuva PLAWM:
1 — banda plutitoare a balanței; *2* — membrană subțire (diafragmă) de cauciuc; *3, 4* — spațiul soluției și respectiv al dizolvantului.

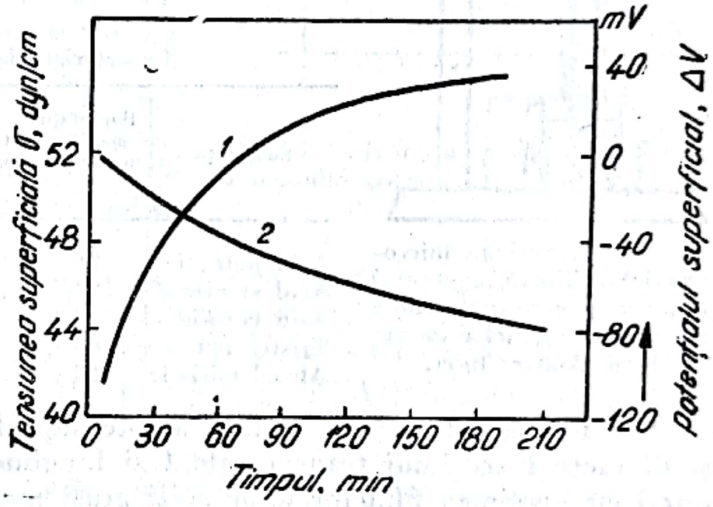


Fig. VI.33. Variația cu timpul a potențialului (curba *1*) și a tensiunii superficiale; tensiunea dinamică a soluției de acid hidrocinamic ($2{,}67 \cdot 10^{-3}$ m) în soluție 0,01 n HCl (curba *2*).

un număr de tot atîtea ori mai mic, adică

$$n = 10^7 : 10^4 = 10^3 \text{ molecule/cm}.$$

Or este ușor de observat că unui astfel de număr de molecule nu poate să-i corespundă, în spațiul tridimensional (volum), decît o concentrație infimă: 10^9 molecule/cm^3, sau o concentrație de $10^{-8} - 10^{-9}$%.

Concentrația straturilor subțiri este și ea o mărime ușor de măsurat și de realizat, folosind în acest scop metodele moderne de analiză chimică și fizico-chimică.

[1]) A. Pockels, I. Langmuir, N. K. Adam, D. A. Wilson și Mc. Bain.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. VI.34 se reprezintă o seringă micrometrică folosită în tehnica de laborator a filmelor, cu ajutorul căreia se pot măsura volume de soluții cu o precizie de 0,000 01 cm^3.

Dizolvanții folosiți trebuie să aibă capacitatea de a împrăștia substanța depusă și să fie cît mai volatili spre a se evapora imediat după aceea sau să fie solubili în mediul de etalare (substrat).

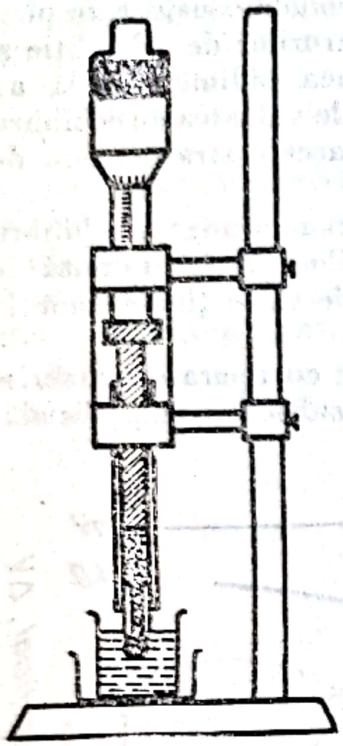


Fig. VI.34. Seringa micrometrică utilizată la studiul filmelor pentru măsurarea precisă a volumelor de soluții foarte mici.

Dintre dizolvanții folosiți în tehnica filmelor, care îndeplinesc aceste condiții, cei mai cunoscuți sînt benzenul și eterul de petrol. Pentru substanțele solubile în apă cum sînt proteinele, care se etalează numai pe alte medii, un dizolvant recomandabil este un amestec de 60 g alcool propilic și 0,5 mol acetat de sodiu (= 40 g).

Concentrația sau *densitatea superficială* se exprimă, de obicei, în număr de molecule pe unitatea de suprafață ($Å^2$), fiind redată, în același timp, și de *suprafața specifică moleculară*, adică suprafața ocupată de o moleculă în stratul superficial.

TABELA VI.14

Caracteristicile filmelor de acizi grași

Substanța	Suprafața specifică molecula Å	Diametrul transversal, molecular *l* Å	Lungimea moleculelor L, Å	Distanța interatomică *d*, C Å
Acid palmitic	21	4,6	24	1,5
Acid stearic	22	4,7	25	1,39
Acid cerotic	25	5,0	31	1,2
Tristearină	66	8,1	25	1,32
Alcool miristic	27	5,2	41	1,37

În tabela VI.14 sînt redate aceste suprafețe specifice moleculare, cum și diametrul secțiunii transversale l și lungimea L a moleculelor care corespund cu grosimea filmelor unor acizi grași mai cunoscuți (în ultima coloană a tabelei s-au trecut, în același timp, și distanțele interatomice d_C dintre atomii de C, care vor fi discutate mai departe). În tabela VI.15 se prezintă lungimea moleculelor unor acizi grași în starea cea mai comprimată (cristalizată) determinată prin metoda filmelor și roentgengrafic.

TABELA VI.15

Lungimea moleculelor unor acizi grași în starea cea mai comprimată (cristalizați) determinată prin metoda filmelor și roentgenografic, în Å (determinările lui Emir Fahir și Trillat)

Acidul sau alcoolul gras	*L* Metoda filmelor	*L* Roentgenografic
Acid palmitic	17,8	17,7
Acid stearic	19,35	19,4
Acid oleiic	22	23,6
Acid mirstic	16	16,0
Alcool cetilic	23,75	23,5

Scanned with OKEN Scanner

Variația presiunii superficiale cu cantitatea de ulei depus pe o suprafață oarecare a fost reprezentată grafic, pentru prima dată, de Langmuir, luînd ca variabilă independentă suprafața specifică moleculară.

Diagrama obținută astfel, are, în general, un mers invers curbelor construite de Rayleigh pentru tensiuni superficiale, deoarece și presiunea superficială variază în sens invers [conform relației (VI. 31)].

Întrucît această diagramă reprezintă o variație la temperatură constantă ea fost numită „*izotermă bidimensională*" sau *izoterma Langmuir* (fig. VI. 35).

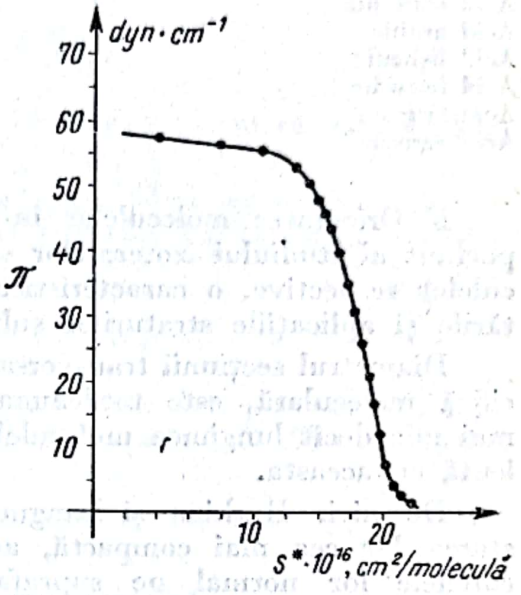


Fig. VI.35. Izoterma presiunii superficiale a acidului palmitic la 16°C (Langmuir, 1917).

Izotermele bidimensionale au forme caracteristice fiecărei substanțe chimice. Cele mai caracteristice sînt, firește, izotermele substanțelor capabile să formeze filme stabile prin împrăștiere sau etalare, fenomen studiat în prima parte a acestui capitol. Astfel de substanțe sînt substanțele asemănătoare acidului oleic și săpunurilor, adică substanțele organice cu catene lungi și grupe polare legate de obicei la extremitățile catenelor respective. Se etalează, însă, bine, și substanțele cu o formă turtită, cum sînt nucleele substanțelor aromatice, organice, avînd legate diferite grupe polare.

În general, pentru ca o substanță să dea un film stabil trebuie să îndeplinească patru condiții principale: 1) să fie insolubile în suportul respectiv; 2) să aibă un coeficient mare de etalare [relația VI.18)]; 3) să nu cristalizeze în prezența substratului și 4) să nu se denatureze prin împrăștiere, în urma reacțiilor cu substratul sau datorită diferitelor fenomene coloidale (coagulare etc.).

Aceste condiții sînt îndeplinite de substanțele menționate mai sus în cazul depunerii lor pe apă și pot fi îndeplinite și de alte substanțe, dacă sînt depuse pe mercur, deoarece acesta avînd o energie superficială foarte mare, are și o energie de adeziune corespunzătoare față de majoritatea celorlalte substanțe.

În tabela VI.16 se prezintă acizii cu catene liniare, mai cunoscuți în chimia coloidală.

TABELA VI.16

Acizii grași mai cunoscuți din studiul filmelor

Denumirea	Formula brută	Denumirea internațională
Acid lauric	$C_{12}H_{24}O_2$	Dodecanoic
Acid miristic	$C_{14}H_{28}O_2$	Tetradecanoic
Acid palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	Hexadecanoic
Acid margaric	$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecanoic

Scanned with OKEN Scanner

TABELA VI.16 (*continuare*)

Denumirea	Formula brută	Denumirea internațională
Acid stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	Octadecanoic
Acid oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	*cis*-9-Octadecenoic
Acid elaidinic	$C_{18}H_{34}O_2$	*trans*-9-Octadecenoic
Acid arahic	$C_{20}H_{40}O_2$	Eicosanoic
Acid behenic	$C_{22}H_{44}O_2$	Docosanoic
Acid brasidic	$C_{22}H_{42}O_2$	*trans*-13-Docosenoic
Acid erucic	$C_{22}H_{42}O_2$	*cis*-13-Docosenoic
Acid cerotic	$C_{26}H_{52}O_2$	Acid cerotic

b. Orientarea moleculelor în stratul superficial. Cel dintîi rezultat important al studiului izotermelor superficiale a fost stabilirea orientării moleculelor respective, o caracteristică deosebit de importantă în toate comportările și aplicațiile straturilor subțiri.

Diametrul secțiunii transversale a moleculelor, calculat din suprafața specifică moleculară, este totdeauna, conform tabelei VI.14, de 5 — 10 ori mai mic decît lungimea moleculelor sau grosimea stratului respectiv echivalentă cu aceasta.

De aici, Harkins și Langmuir au dedus pentru prima dată că, în starea lor cea mai compactă, acizii respectivi trebuie să fie orientați cu catenele lor normal pe suprafața de separație, ca firele unei „perii" (fig. VI.36).

Ce parte a moleculei acestor substanțe este îndreptată spre exterior și ce parte spre suportul polar al filmului este ușor de dedus pe baza regulilor cunoscute ale „afinității chimice", dar se poate deduce și printr-un calcul termodinamic, tot atît de simplu.

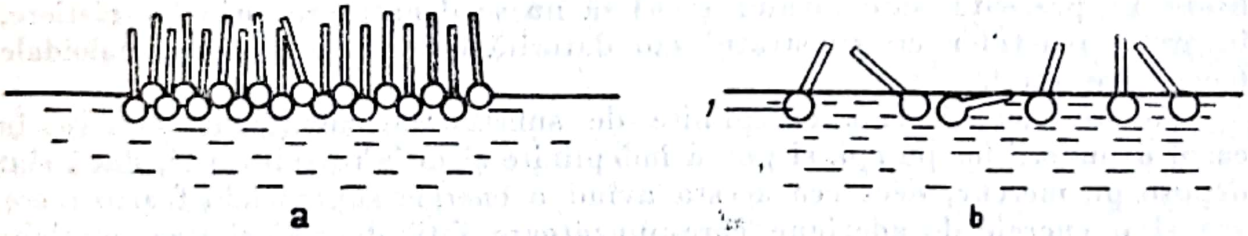


Fig. VI.36. Orientarea moleculelor de acizi grași în stratul superficial în stare comprimată (*a*) și necomprimată (*b*);
1 — partea polară a moleculelor.

Cunoscînd energia superficială interfazică E_{CH_3}, corespunzătoare unei singure grupe:

$$E_{CH_3} = 337 \text{ erg/cm}^2$$

și a unei grupe polare, cum este radicalul OH:

$$E_{OH} = 190 \text{ erg/cm}^2,$$

se obține pentru energia totală superficială a moleculei formată din aceste grupe, în cele două alternative, respectiv:

$$E_1 = \frac{1}{2} s^* (E_{OH} + E_x)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} s^* (E_{CH_3} + E_x)$$

unde s^* și E_x sînt, respectiv, suprafața specifică moleculară ($s^* = 65Å^2$) și energia superficială a restului moleculei.

Variația energiei superficiale dintre cele două părți opuse ale moleculei (cu radicalul OH spre suprafață, sau invers) va avea, cu datele de mai sus, valoarea:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 5{,}1 \cdot 10^{-13} \text{ erg/cm}^2.$$

Raportul dintre numărul de molecule orientate într-un sens sau altul va fi, atunci, conform legii de distribuție a lui Boltzmann (II. 29) din Anexă:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\Delta E/kT}$$

care pentru $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ erg/moleculă capătă valoarea:

$$\lg \frac{n_1}{n_2} = 13 \cdot 0{,}434 \approx 5{,}5$$

sau: probabilitatea orientării moleculelor cu grupele polare (OH) spre suprafața apei (substratului) este de cîteva sute de mii de ori mai mare decît probabilitatea orientării în sens invers!

O dovadă directă și foarte sugestivă a acestei orientări a fost adusă printr-o experiență interesantă a lui H. Devaux.

Cunoscutul pionier francez al studiului filmelor separă peliculele unor acizi grași, cu temperaturi de topire relativ înalte, prin depunerea lor pe apă clocotită. După răcire, filmele solidificate astfel pot fi detașate de apa pe care s-au depus, constatîndu-se că fețele care au fost în contact cu suportul sînt *hidrofile*, pe cînd fețele opuse sînt *hidrofobe*.

Printr-o experiență analogă, Talmud arată că și capacitatea de adsorbție (v. Cap. VII) a unui astfel de film solidificat este cu totul diferită de la o față la alta. Astfel, adsorbția amoniacului pe fața hidrofilă a acestui film este exact de 138 de ori mai mare decît pe fața opusă, și de $130 \cdot 10^3$ ori mai mare decît adsorbția pe parafina simplă.

Dovada cea mai concludentă a orientării s-a adus, însă, prin studiul optic (anizotropia) și roentgenografic al filmelor solidificate sau cristalizate de hemoglobină, săpunuri, argilă etc.

Printre grupele polare care se orientează spre substraturile polare ale filmelor trebuie considerate, de asemenea, și dublele legături. O substanță

care conține în același timp atît grupe polare cît și duble legături, cum este, de exemplu, $C_6H_5NO_2$, se orientează cu ambele grupe spre faza polară, ca în fig. VI.37.

Această orientare a dublelor legături are și ea importanță pentru toate comportările straturilor subțiri.

Se știe, de exemplu, că filmele de acid oleic depuse pe o soluție diluată de $KMnO_4$ se oxidează după un timp foarte scurt, cantitativ. Or, dacă densitatea (concentrația) superficială a acidului oleic este mai mare decît o anumită valoare dată, reacția de oxidare de mai sus se oprește complet. Cauza acestui fapt este evidentă: prin concentrare, moleculele acidului oleic se orientează normal pe suprafața apei și dublele legături aflate la mijlocul catenelor nu mai pot fi oxidate, nemaifiind în contact cu soluția oxidantului respectiv.

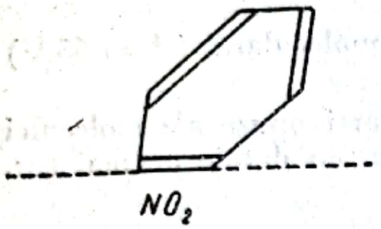


Fig. VI.37. Orientarea moleculelor de nitrobenzen.

Din motive asemănătoare este influențată și viteza unor reacții biochimice, superficiale, importante. Astfel, viteza de descompunere a lecitinei cu venin de șarpe se micșorează exact de 450 de ori, numai printr-o simplă reducere de 50% a suprafeței specifice moleculare a filmului respectiv.

O altă caracteristică structurală, importantă, a straturilor superficiale de acizi grași, se deduce din valoarea grosimii acestor straturi.

Grosimea unui film care corespunde, în cazul unei orientări normale pe suprafață, cu *lungimea* moleculelor respective, se calculează din masa m, suprafața specifică s_{sp} și densitatea ρ a stratului respectiv, din relația evidentă

$$L = \frac{m}{\rho s_{sp}} \qquad \text{(VI.32)}$$

în care L are valori ca acelea din tabela VI.14.

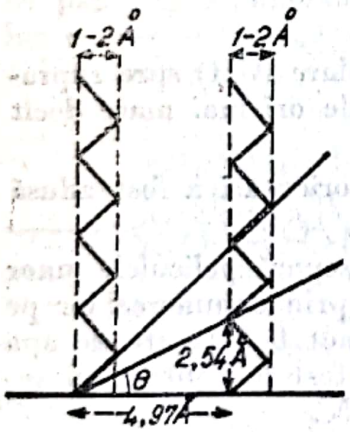


Fig. VI.38. Poziția reciprocă a atomilor de carbon din moleculele orientate superficial ale acizilor grași.

Or, este evident că, dacă L variază, chiar la moleculele cu același număr de atomi de C (în coloana 5 a tabelei VI. 14), se vede că distanța d_C corespunzătoare unui singur atom de carbon $d_C = L/n$ variază de la 1,2 Å în cazul acidului cerotic, la 1,5 Å pentru acidul palmitic), catenele din care sînt formate moleculele respective nu vor mai putea avea forma unei linii drepte[1].

Catenele acizilor grași orientați normal pe suprafața de separație a filmelor respective au deci totdeauna forma unei *linii frînte* în zig-zag, ca în fig. VI. 38.

c. **Alte proprietăți generale ale filmelor.** Perfecționarea tehnicii de manipulare în laborator a straturilor subțiri a permis să se studieze în ultimele decenii, mai amănunțit, și alte proprietăți ale acestor straturi. Dintre

[1]) Se observă că datele respective corespund stării în care toate straturile sînt în starea cea mai compactă.

acestea cele mai importante sînt proprietățile: optice, cinetice-moleculare, electrice și mecanice.

1. *Proprietățile optice.* Proprietatea optică fundamentală pe baza căreia se poate determina direct grosimea și forma geometrică a straturilor subțiri este interferența, studiată pentru prima dată de I. Newton (v. Cap. IV).

Bazele matematice ale acestor determinări au fost expuse în Cap. IV.

În fig. VI.39 este reprezentată schema unei instalații interferometrice moderne pentru măsurarea grosimii straturilor foarte subțiri de lichide formate pe suprafața mercurului (Șeludko și Platikanov, 1958).

Grosimea straturilor se determină, cu o astfel de instalație, măsurînd fotoelectrometric intensitatea benzilor (inelelor) de interferență respective.

Straturile subțiri avînd dimensiuni de ordinul dimensiunilor coloide, pot fi studiate la microscop și la ultramiscroscop, la fel ca suspensiile și soluțiile coloide.

În fig. VI. 40 este reprezentat un ultramicroscop cu condensor adaptat pentru studiul straturilor subțiri.

Prin transferul straturilor subțiri pe un ecran după un procedeu analog preparării filmelor „etajate" (v. §. 8), ele pot fi studiate și la microscopul electronic.

În cazul straturilor cristaline lamelare sau al straturilor cristalizate se folosește și analiza roentgenografică, care a furnizat rezultate prețioase pentru studiul straturilor subțiri de acizi grași și polimeri anorganici (v. paragraful următor).

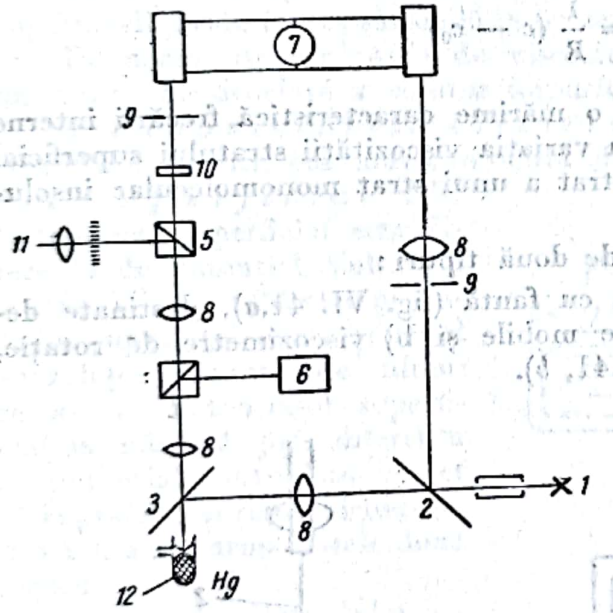


Fig. VI.39. Schema instalației interferometrice Șeludko-Platikanov pentru studiul straturilor subțiri ale lichidelor:

1 — sursă luminoasă (lampă cu arc de Hg); *2—5* — oglinzi semitransparente; *6* — aparat fotografic; *7* — galvanometru cu amplificatoare electronice; *8* — lentile; *9* — diafragme; *10* — monocromotor; *11* — lunetă cu scară pentru observație vizuală; *12* — dispozitivul de realizare a filmului studiat.

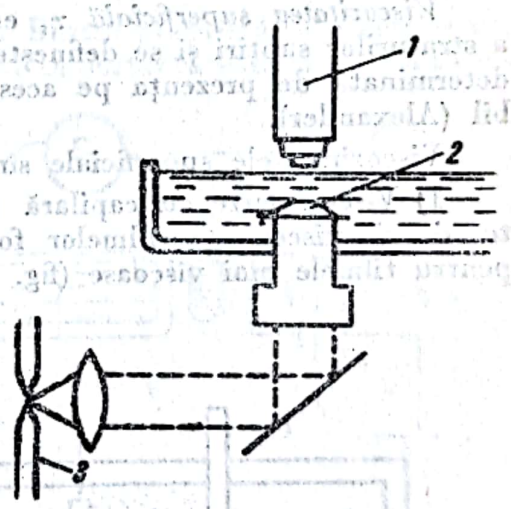


Fig. VI.40. Montarea ultramicroscopului cu condensor pentru studiul filmelor:

1 — microscop; *2* — condensor cardioid; *3* — sursa de lumină.

Afară de presiunea superficială, care este tot un efect al mișcării moleculelor din stratul superficial (fiind denumită, uneori, și „tensiune de vapori bidimensională") au loc, la straturile subțiri, și fenomene de transport moleculare, cum sînt difuziunea, frecarea internă etc.

2. *Proprietățile cinetice-moleculare. Difuziunea* prezintă importanță în cazul reacțiilor superficiale. Difuziunea moleculelor din soluții prin straturile superficiale, suprapuse peste acestea urmează o lege de difuziune analogă primei legi a lui Fick (Cap. III). Deoarece, însă, grosimea straturilor prin care are loc difuziunea este, în acest caz, constantă, fiind egală totdeauna cu grosimea stratului respectiv, forma acesteia este mai simplă:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{R}(c - c_0). \qquad \text{(VI.33)}$$

unde R este o constantă caracteristică difuziunii superficiale, numită *rezistență la difuziune*, iar c și c_0 sînt concentrații.

Viteza de difuziune (dn/dt) se înlocuiește, în acest caz, cu mărimea numită *permeabilitatea superficială* P, care se determină din masa M, grosimea L și suprafața s a filmului, conform relației:

$$P = \frac{M}{Ls} = \frac{1}{R}(c - c_0)$$

Viscozitatea superficială η_s este o mărime caracteristică frecării interne a straturilor subțiri și se definește ca variația viscozității stratului superficial determinată de prezența pe acest strat a unui strat monomolecular insolubil (Alexander).

Viscozimetrele superficiale sînt de două tipuri:

1) Viscozimetre cu capilară sau cu fantă (fig. VI. 41,*a*), destinate determinării viscozității filmelor foarte mobile și b) viscozimetre de rotație, pentru filmele mai vîscoase (fig. VI.41, *b*).

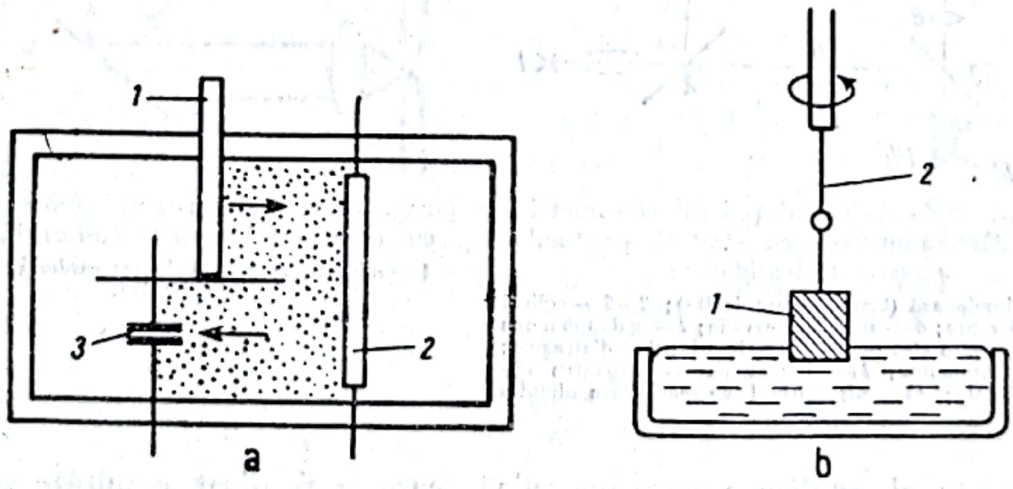


Fig. VI.41. Viscozimetre superficiale:
a — cu capilară: *1, 2* — benzile plutitoare ale balanței; *3* — capilară sau fantă; *b* — viscozimetru de rotație superficial cu pendul de torsiune: *1* — disc de sticlă rotitor; *2* — fir de torsiune cu oglindă.

Scanned with OKEN Scanner

Legea lui Poiseuille (cap. III) a curgerii capilare sub acțiunea gravitației, după care se calculează viscozitatea prin prima metodă, se exprimă sub forma:

$$Q = \frac{\pi d^3}{12\,\eta_s l}, \qquad \text{(VI.35)}$$

unde Q este debitul lichidului; η_s — viscozitatea superficială; π — presiunea superficială, iar d și l sînt, respectiv, grosimea și lungimea fantei (a canalului) superficial.

Viscozitățile superficiale se pot măsura foarte precis printr-o metodă analogă metodei de rotație, cu ajutorul unui pendul de torsiune (fig. VI.41,*b*) la care se aplică o relație stabilită de H a r k i n s și F o r e s t analogă formulei lui Plateau:

$$\eta_s = \frac{\Delta\lambda J}{2\pi t}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right), \qquad \text{(VI.36)}$$

în care $\Delta\lambda$ este variația logaritmului amplitudinii de vibrație a pendulului; J — momentul de inerție; t — perioada oscilațiilor pendulului; a — raza pendulului; b — raza cilindrului.

Viscozitatea superficială are, de obicei, valori cuprinse între 0,1 și 0,01 Poise superficiali și este foarte sensibilă la prezența celor mai mici urme de impurități. De aceea, determinările de viscozitate superficială pot fi utilizate și ca un mijloc de decelare a acestor impurități.

3. *P r o p r i e t ă ț i l e e l e c t r i c e*. Dintre proprietățile electrice ale straturilor subțiri, cea mai cunoscută și mai importantă este *p o t e n ț i a l u l s u p e r f i c i a l* ΔV. Potențialul superficial este diferența de potențial Volta (v. Anexa IV, fig. 6) dintre potențialul suprafeței libere și cel al suprafeței ocupate de filmul respectiv. Potențialul superficial se măsoară prin diferența de potențial dintre un punct al suprafeței și restul lichidului după una din următoarele două metode:

— metoda electrodului aerian, radioactiv;

— metoda plăcii vibrante.

Schemele instalațiilor de măsurare a potențialului superficial după aceste două metode sînt redate în fig. VI.42.

Prima metodă, la care contactul electric dintre electrod și suprafața de cercetat este asigurat prin ionizarea atmosferei

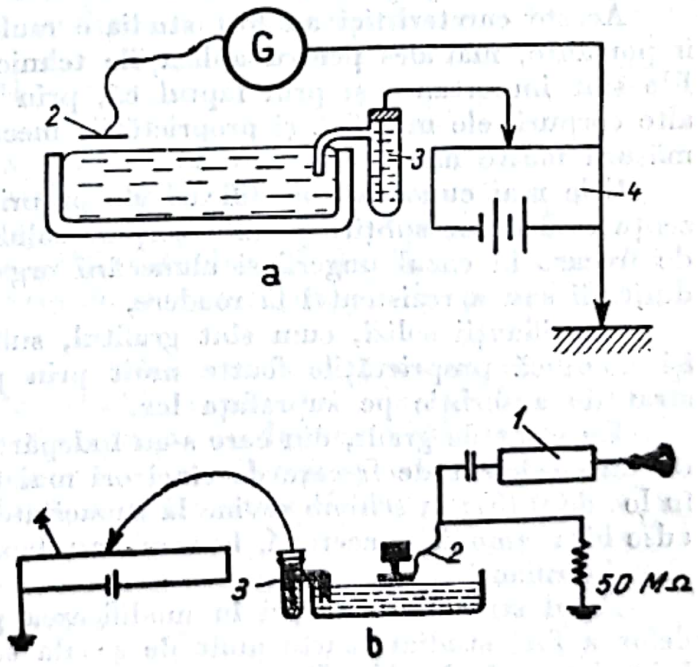


Fig. VI.42. Potențiometru superficial (schemă):
a — metoda electrodului aerian radioactiv; *b* — metoda plăcii vibrante; *1* — amplificator fonic; *2* — electrodul de măsură; *3* — semielement normal; *4* — potențiometru (v. Cap. V).

intermediare cu urme de elemente radioactive (de obicei Po, înglobat chiar în electrodul respectiv) prezintă avantajul că se folosește un electrod mult mai mic și suficient de depărtat de suprafață spre a nu o impurifica. De aceea, cu această metodă se pot explora toate neomogenitățile suprafețelor, obținîndu-se rezultate foarte precise în legătură cu structura și cu grosimea straturilor.

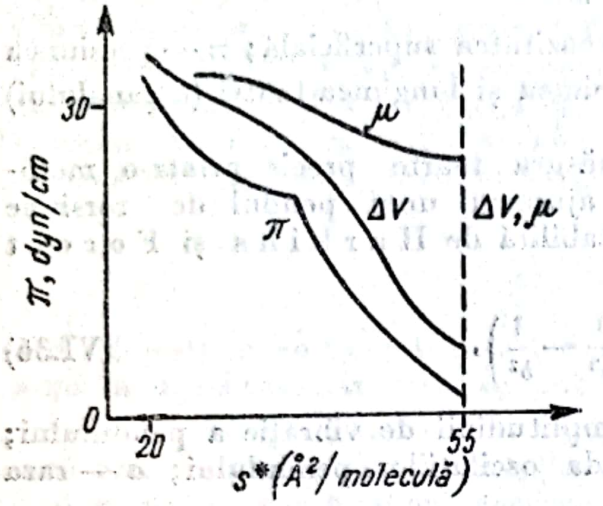


Fig. VI.43. Variația potențialului superficial ΔV al filmelor, în comparație cu variația presiunii superficiale π și a dipolmomentului μ.

Variația potențialului ΔV, fiind datorită sarcinilor superficiale, descrește cu creșterea suprafeței specifice moleculare, după cum se vede din fig. VI.43. Tot astfel, prin studiul potențialului superficial, se pot trage și alte concluzii importante în legătură cu aceleași straturi.

4. *Caracteristicile mecanice ale filmelor.* Deosebit de presiunea superficială, care este o forță cinetică-moleculară, *tangențială* (v. și paragraful următor), ca și tensiunea superficială, filmele mai posedă, datorită desfășurării lor pe o suprafață foarte întinsă, macroscopică, și proprietăți mecanice, propriu-zise, care se manifestă normal față de suprafață. Astfel sînt: *frecarea* (externă), *duritatea* și *rezistența* la *compresiune*, la *la rupere* sau la *forfecare*.

Aceste carcteristici au fost studiate mult în ultimul timp și sînt foarte importante, mai ales pentru aplicațiile tehnice ale straturilor polimoleculare. Ele sînt importante și prin faptul că, prin depunerea straturilor subțiri pe alte corpuri, ele modifică și proprietățile mecanice ale acestora, uneori într-o măsură foarte mare.

Cele mai cunoscute modificări ale proprietăților mecanice aduse de prezența straturilor subțiri pe alte corpuri solide sînt modificarea coeficientului de frecare în cazul ungerii și alunecării organelor de mașini și modificarea durității sau a rezistenței la roadere.

Lubrifianții solizi, cum sînt grafitul, sulfura de molibden, teflonul etc., își modifică proprietățile foarte mult prin prezența chiar și a unui simplu strat de adsorbție pe suprafața lor.

Un strat de grafit, din care s-au îndepărtat gazele, fiind depus pe cupru dă un coeficient de frecare de cinci ori mai mare decît în starea inițială (0,8 în loc de 0,18); în schimb revine la capacitatea de lubrifiere inițială, dacă a adsorbit: amoniac, acetonă, benzen sau hexan — deși aceste substanțe nu sînt lubrifianți.

Rolul straturilor subțiri în modificarea proprietăților mecanice ale solidelor a fost studiat foarte mult de școala sovietică a acad. P. A. Rehbinder și B. V. Dereaghin. Rezultatele importante ale acestor cercetări vor fi prezentate mai amănunțit în Partea a treia, la studiul sistemelor disperse.

Existenţa unei forţe transversale care se exercită normal pe suprafaţă nu poate fi constatată la filmele propriu-zise (monomoleculare sau paucimoleculare), decît indirect prin manifestările menţionate mai sus. Ea poate fi constatată, în schimb, direct, la straturile formate dintr-un număr mai mare de rînduri de molecule (B. V. Dereaghin). Prin subţierea acestor straturi, forţa transversală respectivă, numită de Dereaghin *forţă* sau *presiune de despicare*, poate da naştere la efecte specifice, care demonstrează existenţa ei cantitativ. Cînd grosimea acestor straturi atinge o anumită valoare critică, straturile respective se autosecţionează spontan în alte două straturi, cu o grosime, în general, de 1 000 — 2 000 Å şi care posedă coeficient de frecare, compresibilitate şi rezistenţă mecanică sau electrică cu totul diferită — de obicei mai mari —, crescînd şi mai mult prin subţierea straturilor la grosimi şi mai mici.

Astfel, coeficientul de frecare al alcoolului, al uleiului de parafină sau al uleiului de turbină cu 2% naftenat de aluminiu poate creşte pînă la de 10 ori, cînd grosimea straturilor respective scade sub 4 000 — 5 000 Å.

Forţa sau presiunea de despicare măreşte conţinutul de energie al straturilor în care se manifestă, pe seama energiei de umectare, astfel încît energia liberă totală E a unui strat cu grosimea x să poată fi exprimată prin relaţia :

$$E = 2\sigma_{s,l} + E(x),$$

unde $E(x)$ este excesul de energie respectiv şi $2\sigma_{s,l}$ — energia interfacială.

La straturile mai groase, la care : $x \geqslant x_m$, excesul de energie respectiv $E(x) = 0$, x_m fiind tocmai acea grosime critică de despicare, la care straturile respective se pot autosecţiona spontan.

Pe baza ultimei ecuaţii, valoarea presiunii de despicare este :

$$P(x) = -\frac{\partial E(x)}{\partial x}. \qquad \text{(VI.37)}$$

În straturile mai subţiri ($x < x_m$), presiunea $P(x)$ se opune subţierii, manifestîndu-se ca o forţă normală, echilibrată de forţele externe.

Cînd lichidul respectiv pătrunde într-o microfisură de pe suprafaţa unui corp solid (metoda Dereaghin şi a colaboratorilor săi, 1944), lichidul se transformă în straturi subţiri, cu un exces de energie liberă de despicare, format pe seama energiei de umectare.

Această energie se manifestă, fie sub forma unei presiuni de despicare mai mari (dacă grosimea filmului rămîne constantă), fie sub forma îngroşării spontane a filmului, dacă presiunea de despicare rămîne constantă. Efectele acestei noi forme de energie a straturilor subţiri se constată direct şi se măsoară interferometric după metoda astăzi foarte cunoscută, a lui B. V. Dereaghin.

§ 7. TEORIILE ŞI STRUCTURA STRATURILOR SUBŢIRI

a. Izoterma straturilor subţiri. La expresia matematică a izotermei filmelor se ajunge termodinamic pe baza teoriei elaborate pentru prima dată de J. W. Gibbs, pentru toate suprafeţele.

Fie, după Gibbs[1]) un domeniu limitat al suprafeței de separație dintre două faze (interfața).

Întrucît, în acest domeniu, fazele se amestecă reciproc, ch'ar dacă sînt insolubile (din cauza agitației moleculare), se poate considera domeniul respectiv limitat de două plane AA' și BB', în afara cărora se găsesc numai cele două faze pure (omogene) A și B. Suprafața geometrică de separație a celor două faze va trece prin două puncte SS' care se pot lua deocamdată arbitrar între AA' și BB' (fig. VI.44).

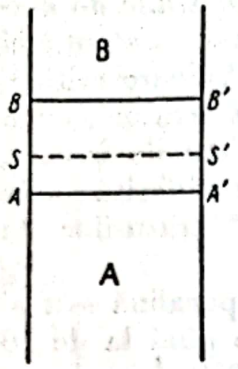


Fig. VI.44. Suprafețele de separație și domeniul interfazic al excesului superficial (conform teoriei lui Gibbs).

În baza relației (II.10) din Anexă energia totală a unui sistem este:

$$E = F - pV + TS, \qquad \text{(VI.38)}$$

de unde, la T și p constante, se deduce:

$$(\mathrm{d}E)_{p,T} = (\mathrm{d}F)_{p,T} - (p\mathrm{d}V)_{pT} + (T\mathrm{d}S)_{p1,T1,n,\ldots}$$

sau, ținînd seamă și de relația (II. 16) din Anexă se obține:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum \mu_i \, \mathrm{d}n_i, \qquad \text{(VI.39)}$$

unde μ_i, n_i reprezintă, respectiv, potențialul chimic și concentrația celor i componente ale sistemului.

În cazul sistemului bifazic considerat la început, energia totală a acestuia se va compune din: suma energiilor totale ale celor două faze și ale regiunii interfaciale considerate. Variația concentrației în această regiune determină, însă, și o variație implicită a volumului celor două faze, cum și o variație a suprafeței de separație respective. Variația energiei totale a întregului sistem va fi atunci:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum \mu_i \, \mathrm{d}n_i - p' \, \mathrm{d}V' - p'' \, \mathrm{d}V'' + \sigma \, \mathrm{d}s + C_1 \, \mathrm{d}C' + C_2 \, \mathrm{d}C'',$$

unde p', p'', V' V'' sînt, respectiv, presiunile și volumele celor două faze (omogene), $\sigma \mathrm{d}s$ este lucrul mecanic corespunzător variației suprafeței, la care se adaugă și lucrul mecanic $(C_1\mathrm{d}C' + C_2\mathrm{d}C'')$ produs de variația celor două raze principale de curbură $(1/C', 1/C'')$ a suprafeței C_1 și C_2 find constante).

Ultima ecuație se mai poate scrie și sub forma:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \Sigma\mu_i \, \mathrm{d}n_i - p' \, \mathrm{d}V' - p'' \, \mathrm{d}V'' + \sigma \, \mathrm{d}s +$$
$$+ \frac{1}{2}(C_1 + C_2) \, \mathrm{d}(C' + C'') + \frac{1}{2}(C_1 - C_2) \, \mathrm{d}(C' - C'').$$

Considerînd acum suprafața de separație de la început (SS') astfel formată încît suma $(C_1 + C_2)$ să fie *zero* (aceasta este posibil deoarece poziția suprafeței nu a fost fixată la început) și variația razei de curbură $[\mathrm{d}(C' - C'')]$ *neglijabilă* (ceea ce este riguros exact în cazul suprafețelor plane sau sferice de curbură constantă), se obține din nou:

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum \mu_i \, \mathrm{d}n_i - p' \, \mathrm{d}V' - p'' \, \mathrm{d}V'' + \sigma \, \mathrm{d}s.$$

[1]) V. în Cap. X și tratarea pe baza concepției de „fază superficială" (Guggenheim).

Scanned with OKEN Scanner

La echilibru ($dE = 0$) sistemul posedă o entropie şi compoziţie dată ($S = \text{const}$, $n = \text{const}$). Din ultima relaţie rezultă:

$$-p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma ds = 0.$$

Prin variaţia volumului interfazic, volumul total V al sistemului nu se modifică şi deci (la echilibru);

$$dV = dV' + dV'' = 0.$$

de unde, înlocuind această relaţie în relaţia precedentă, se deduce:

$$-(p' - p'')\,dV'' + \sigma\,ds = 0. \qquad \text{(VI.40)}$$

Această relaţie este foarte importantă. Din ea se pot deduce imediat: ecuaţia Laplace (VI.6), ecuaţia izotermei de adsorbţie (Gibbs), cum şi izoterma straturilor subţiri (filmelor).

Prima ecuaţie se deduce imediat, considerînd o variaţie a suprafeţe de separaţie spre interiorul uneia dintre cele două faze cu distaeţa $d\lambda$. Se obţine:

$$dV = s\,d\lambda,$$

însă din geometrie se ştie că, în acest caz[1]),

$$ds = (C' + C'')\,s\,d\lambda,$$

ţinînd seamă de aceste două relaţii, relaţia (VI.40) devine:

$$\Delta p \frac{ds}{C' + C''} = \sigma\,ds$$

sau

$$\Delta p = (C' + C'')\,\sigma \qquad \text{(VI.41)}$$

care este tocmai *ecuaţia lui Laplace* a „presiunii capilare".

Tot astfel se poate deduce şi ecuaţia izotermei lui Gibbs.

În acest scop se va ţine seamă, acum, şi de mărimile de exces termodinamice introduse tot de Gibbs [v. relaţia (II.20) din Anexă].

Astfel, excesul concentraţiei în stratul superficial (numit şi *excesul superficial al concentraţiei*), al unui component i al amestecului va fi: numărul de moli ai componentului respectiv din regiunea interfacială ($n_i^{(s)}$) aflaţi în plus în această regiune, faţă de numărul de moli n_i ai aceluiaşi component, dintr-o regiune din interiorul fazei (amestecului) care conţine acelaşi număr de moli din componentele celelalte ca şi regiunea interfacială dată. Excesul superficial al concentraţiei poate fi redat deci, prin relaţia[2]):

$$n_i^{(s)} = n_i - (n_i' + n_i''),$$

---

[1]) De ex. pentru $s = r^2\pi$ se obţine: $ds = 2\pi r\,dr = \frac{2}{r}\,s\,dr$.

[2]) Indicii superiori (') se referă la cele două faze considerate de la începutul acestui paragraf.

care se exprimă de obicei raportat la suprafața s:

$$\Gamma_i^{(s)} = \frac{n_i^{(s)}}{s}$$

numită *concentrație superficială*.
Tot astfel, pentru celelalte mărimi termodinamice extensive (entropie, energie liberă etc.):

$$S^{(s)} = S - (S' + S'')$$
$$E^{(s)} = E - (E' + E'') \text{ etc.}$$

Fie acum, din nou, energia totală a sistemului bifazic considerat:

$$dE = dE' + dE'' + dE^{(s)}$$

unde $dE^{(s)}$ reprezintă, ca mai sus, excesul energiei superficiale față de suma energiilor celor două faze $(dE' + dE'')$.
În baza relației (II.18) din Anexă, rezultă:

$$dE' = TdS' - p'dV' + \sum \mu_i' \, dn_i'$$
$$dE'' = TdS'' - p''dV'' + \sum \mu_i'' \, dn_i''$$

și deci

$$dE^{(s)} = dE - (dE' + dE'') = TdS - (TdS' + TdS'') - [pdV - (p' \, dV' + p'' \, dV'')] + \sum \mu_i dn_i - \left(\sum \mu_i' \, dn_i' + \sum \mu_i'' \, dn_i''\right)$$

și mai departe, în baza definiției date mai sus funcțiilor termodinamice de exces superficial și a relației (VI. 40) se obține:

$$dE^{(s)} = TdS^{(s)} + \sum d\mu_i^{(s)} \, dn_i^{(s)} + \sigma \, ds.$$

Această ecuație integrată în condițiile inițiale (T, p, $n_1 \ldots, n_{i-1} = \text{const}$), diferențiată din nou și comparată cu diferențiala rezultată, duce la ecuația evidentă:

$$S^{(s)} \, dT + s d\sigma + \sum n_i^{(s)} \cdot d\mu_i^{(s)} = 0$$

și împărțind ambii membri cu s:

$$S'^{(s)} \, dT + d\sigma + \sum \Gamma_i^{(s)} \cdot d\mu_i^{(s)} = 0, \qquad \text{(VI.42)}$$

unde $S'^{(s)}$ reprezintă (ca și $\Gamma^{(s)}$) entropia specifică superficială $(S'^{(s)}/s)$.

Această ecuație, numită uneori și *prima ecuație a lui Gibbs* este cea mai generală ecuație a straturilor superficiale. Din relația (VI. 42) se obține la $T = \text{const}$

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \cdot d\mu_i, \qquad \text{(VI.42a)}$$

unde s-a renunțat la indicii superiori.

Pentru un amestec binar, ultima ecuaţie ia forma:

$$-\mathrm{d}\sigma = \Gamma_1\,\mathrm{d}\mu_1 + \Gamma_2\,\mathrm{d}\mu_2 \qquad \text{(VI.42 b)}$$

sau, considerînd suprafaţa de separaţie astfel aşezată, încît $\Gamma_1 = 0$;

$$\Gamma = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\mu} \qquad \text{(VI.43)}$$

şi ţinînd seamă de relaţia (II.11) din Anexă se obţine:

$$\mathrm{d}\sigma \backsimeq -\Gamma\, RT\, \mathrm{dln}\,(f \cdot \mathrm{N})$$

care, pentru cazul particular al soluţiilor ideale, capătă forma mai simplă:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}, \qquad \text{(VI.44)}$$

numită şi izoterma sau *teorema lui Gibbs.*

Fie acum s_M şi V_M, respectiv, suprafaţa şi volumul unui mol de substanţă din stratul interfacial.

Prin definiţie:

$$s_M\,\Gamma = 1; \quad cV_M = 1 \text{ şi } \mathrm{d}c = -\frac{\mathrm{d}V_M}{V_M{}^2}.$$

Înlocuind aceste valori în relaţia (VI. 44) se obţine o relaţie analogă relaţiei (VI. 40);

$$s_M\,\mathrm{d}\sigma = p\mathrm{d}V_M.$$

Această ecuaţie, integrată între două valori finite, la p = const, duce, dacă şi s_M = const, la soluţia generală:

$$s_M\,\pi = pV_M = RT \qquad \text{(VI.45)}$$

sau *izoterma straturilor subţiri ideale.*

Împărţind ecuaţia (VI.45) prin N se obţine:

$$\pi \cdot s^* = \mathrm{k}T, \qquad \text{(VI.46)}$$

unde s^* este *suprafaţa specifică moleculară.*

Pentru a stabili în ce caz, condiţia pusă la integrare (s_M = const.) este satisfăcută, se scrie din nou ecuaţia (VI.44) cu noile notaţii:

$$\frac{1}{s_M} = \frac{1}{V_M\,RT} \cdot \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c};$$

înmulţind membru cu membru această ecuaţie cu (VI.46), se obţine:

$$|\pi| = \sigma_0 - \sigma = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} \cdot c \qquad \text{(VI.47)}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau: *ecuația* (VI. 45) (izoterma straturilor ideale) *este valabilă atunci cînd tensiunea superficială a stratului respectiv variază liniar cu concentrația.* Separînd variabilele în relația (VI. 47) și integrînd se obține: $\sigma = ac + \sigma_0$ (a find o constantă) și reciproc, deci: straturile subțiri, a căror tensiune superficială variază liniar (după o ecuație liniară) cu concentrație, urmează izoterma straturilor ideale (VI.45).

Ecuația generală (VI.45), care are aceeași formă ca legea generală a gazelor ideale, este numită și *legea generală a straturilor* sau *a soluțiilor superficiale ideale.* Ea este respectată numai de soluțiile ideale foarte diluate, a căror tensiune superficială variază liniar cu concentrația (v. fig. VII.2, curbele *2* și *3*).

În aceste straturi, fiecare moleculă se mișcă independent de moleculele înconjurătoare, ca și moleculele unui gaz ideal, suprafața ocupată de o singură moleculă a acestui strat s^* fiind independentă de presiunea sau de tensiunea superficială, așa cum s-a considerat la integrarea ecuației (VI.40).

Toate ecuațiile stabilite pînă acum termodinamic, pe baza teoriei lui Gibbs (VI.40) — (VI.45), sînt independente de natura fenomenului prin care se produc variațiile tensiunii (presiunii) și concentrației stratului interfacial. În cazul particular în care are loc o concentrare superficială apreciabilă și determinată după natura fizico-chimică a sistemului, a unui sau a mai multor componente din sistemul respectiv, fenomenul se numește *adsorbție.* Ecuația (VI. 43) primește și ea, atunci, numele de *ecuație fundamentală a adsorbției*, deși, ea nu este în mod necesar legată de acest fenomen.

Ecuația (VI. 43) este integrabilă numai în anumite cazuri, cum este aceea prin care s-a obținut mai sus ecuația (VI.45).

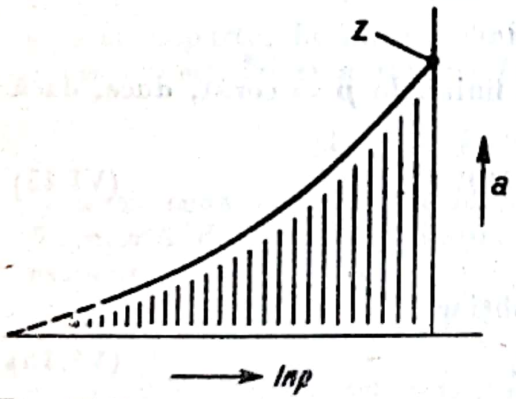


Fig. VI.45. Integrarea grafică a ecuației adsorbției gazelor. Suprafața hașurată reprezintă integrala produsului $a d \ln p$ din relația (VI.48).

În general, adsorbția urmează alte izoterme, numite *izoterme de adsorbție* [de aceea, denumirea care se dă adeseori ecuației (VI.43), de „izotermă de adsorbție", nu este întrutotul corectă, și aici ecuația (VI.44) a fost numită „ecuația" sau „teorema lui Gibbs"].

În cazul adsorbției gazelor sau a vaporilor, de exemplu, integrarea ecuației (VI.43), scrisă sub forma:

$$\pi s_{sp} = \frac{RT}{M} \int a \cdot \mathrm{d} \ln p, \qquad \text{(VI.48)}$$

se poate face grafic, ca în fig. VI. 45.

În această ecuație, a reprezintă coeficientul de adsorbție (v. Cap. VII), s_{sp} — suprafața specifică a adsorbantului, și p — presiunea de echilibru a adsorbției — cu care s-a înlocuit c din relația (VI. 44). Cunoscînd valoarea integralei din relația (VI.48) în fiecare punct z (fig. VI.45), se poate construi apoi prin aceleași puncte, determinate, izoterma tensiunii superficiale σ care, în cazul adsorbției eterogene, ar fi cu totul imposibil de stabilit, direct, experimental.

Scanned with OKEN Scanner

b. Izoterma straturilor reale. Stările fizice ale filmelor. Ecuaţia fundamentală (VI. 45) este valabilă numai într-un domeniu restrîns de variaţie a presiunii superficiale — domeniul în care straturile respective sînt în starea de gaz ideal bidimensional. O imagine mai sugestivă a variaţiei presiunii superficiale cu concentraţia se obţine reprezentînd, în locul presiunii, produsul πs^*, analog produsului pV al gazelor. În fig. VI. 46 s-a reprezentat variaţia acestui produs cu presiune p în cazul gazelor (*a* şi *b*), în comparaţie cu produsul πs^*, atît deasupra punctului critic (*c*) cît şi sub acest punct (*d*), iar în fig. VI. 47, diagrama π—s^*, în aceleaşi condiţii.

Ca şi în cazul gazelor reale, straturile subţiri, cum se vede în fig. VI.46 şi VI.47, trec printr-o serie de *stări fizice: starea de gaz bidimensional* (ramura

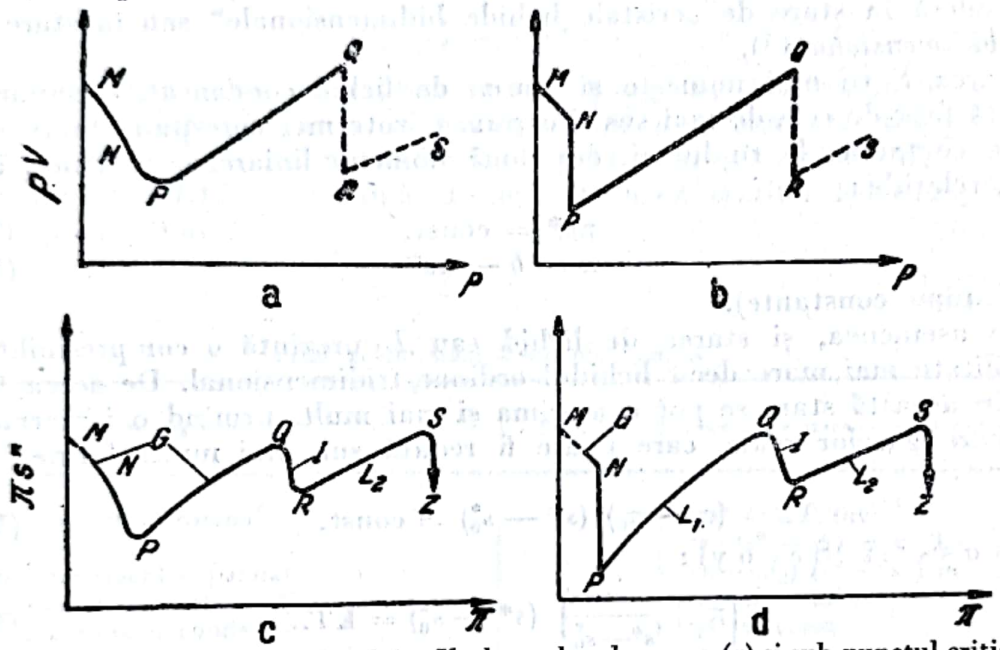


Fig. VI.46. Variaţia produsului pV al gazelor deasupra (*a*) şi sub punctul critic T_{cr} (*b*), în comparaţie cu variaţia produsului πs^* al filmelor, în aceleaşi condiţii (*c*,*d*).

MN), starea lichidă sau de *gaz condensat bidimensional* (ramura *PQ*) şi starea de *solid bidimensional* (ramura *RS*).

Pe lîngă această analogie, stările filmelor prezintă şi deosebiri importante

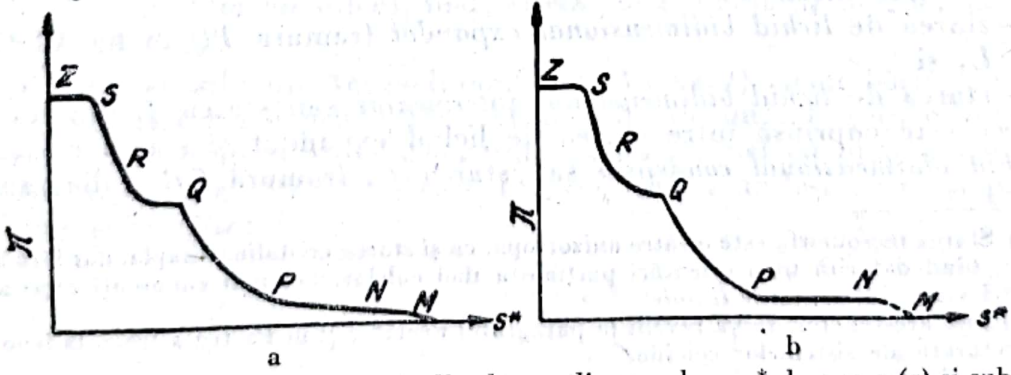


Fig. VI.47. Domeniile de stare ale filmelor pe diagramele π -s^* deasupra (*a*) şi sub punctul critic (*b*).

față de comportarea corpurilor cu trei dimensiuni. Prima deosebire este tocmai în ce privește ultima stare de mai sus.

În starea solidă sau *S*, filmele nu au o rigiditate propriu-zisă, fiind încă destul de vîscoase spre a mai prezenta și caracterele stării lichide sau pseudolichide. Suprafața moleculară a acestei stări are, în cazul acizilor grași, valoarea minimă de circa 18 Å^2. Această suprafață corespunde exact cu suprafața ocupată de o moleculă în stare cristalină (determinată roentgenografic).

Moleculele acestei stări sînt complet verticale și în stare de cea mai mare comprimare, fiind totodată cristalizate ca și în starea solidă simplă (v. tabela VI.15). Totuși, suprafața lor poate crește, la limita inferioară a domeniului respectiv, atingînd valoarea maximă (a acestui domeniu) de circa 21Å^2, cînd se consideră în stare de „cristale lichide bidimensionale" sau în stare *mesomorfă bidimensională* [1]).

Starea *S* se mai numește și starea de lichid condensat, denumire mai potrivită față de cele de mai sus. Porțiunea izotermei corespunzătoare acestei stări se compune, la rîndul ei, din două domenii liniare, care urmează, respectiv, relațiile :

$$\pi s^* = \text{const.} \qquad \text{(VI.49)}$$

$$\pi = b - as^* \qquad \text{(VI.50)}$$

(a și b fiind constante).

De asemenea, și starea de lichid sau *L* prezintă o compresibilitate și o mobilitate mai mare decît lichidul ordinar, tridimensional. De aceea, filmele aflate în această stare se pot comprima și mai mult, urmînd o izotermă asemănătoare gazelor reale, care poate fi redată sub mai multe forme [2]), cum este :

$$(\pi - \pi_0)\ (s^* - s_0^*) = \text{const.} \qquad \text{(VI.51)}$$

sau (Ross și Secoy) :

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{s^* - s_0^*}\right)\ (s^* - s_0^*) = \mathbf{k}T, \qquad \text{(VI.52)}$$

unde s_0^* este cosuprafața analogă covolumului b din relația (I.7) din Anexă și se calculează din panta ramurii respective (*RS* în fig. VI.47), întocmai ca și în cazul izotermei gazelor, la care covolumul este dat de înclinarea ramurii rectilinii a izotermei.

Starea *L* se compune, la rîndul ei, din două domenii considerate, de obicei, ca stări diferite :

— starea de *lichid bidimensional expandat* (ramura *PQ* în fig. VI.47) sau starea L_1 și

— starea de *lichid bidimensional intermediar* sau starea *I*, numită astfel deoarece este cuprinsă între starea de lichid expandat și starea mesomorfă, de *lichid bidimensional condensat* sau starea L_2 (ramura *QR* a diagramelor).

---

[1]) Starea mesomorfă este o satre anizotropă, ca și starea cristalină simplă, dar fără ordinea acesteia, fiind datorită unei orientări parțiale a moleculelor. Cei mai cunoscuți reprezentanți ai acestei stări sînt *cristalele lichide*.

Asupra acestei stări se va reveni la paragraful următor și în Partea a treia, la fenomenele de structurare ale sistemelor coloide.

[2]) V. de asemenea, și izoterma lui Frumkin, propusă pentru straturile de adsorbție, în Cap. VII.

Această ultimă stare este, în acelaşi timp, şi o stare de trecere (domeniu al schimbării de stare) şi nu se consideră totdeauna ca o stare propriu-zisă.

În rezumat se consideră un număr total de patru stări (A d a m) pînă la şase (H a r k i n s), incluzîndu-se ca o stare deosebită şi starea de *vapori expandaţi* de la limita domeniului stării gazoase (sau *G*), care urmează o izotermă de gaz real, mai simplă:

$$\pi\ (s^* - s_0^*) = x\ \mathrm{k}T, \qquad \text{(VI.53)}$$

în care s-a eliminat factorul de coeziune π_0, iar x este un coeficient subunitar[1]).

Cosuprafaţa s_0^* din relaţiile (VI.51)—(VI.53) se poate calcula, uneori, şi din dimensiunile moleculelor, după relaţia lui M. Volmer:

$$s_0^* = 2\pi r^2.$$

De asemenea, unii cercetători (S t e n h a g e n, H a r k i n s) consideră ca o stare deosebită şi starea condensată finală care urmează, după cum s-a amintit şi mai sus, o ramură diferită a izotermei (v. fig. VI.47).

În tabela VI.17 se rezumă discuţia tuturor stărilor fizice ale filmelor stabilite pînă acum.

TABELA VI.17

Principalele stări fizice ale filmelor

Starea filmului	Simbolul	Ecuaţia de stare stabilită experimental
Gaz şi vapori bidimensionali	G	$\pi s^* = \mathrm{k}T$ sau $\pi \cdot (s^* - s_0^*) = x \cdot \mathrm{k}T$
Lichid bidimensional expandat	L_1	$(\pi - \pi_0)\ (s^* - s_0^*) = \text{const}$
Lichid bidimensional intermediar	I	$\pi = b - as^*$
Lichid bidimensional condensat	L_2	$\pi s^* = \text{const}$
Solid (stare încă nelămurită complet) sau lichid condensat	S	$\pi s^* = \text{const}$

Aceleaşi stări care se remarcă la variaţia izotermă a presiunii se pot constata, în general, şi la variaţia temperaturii. Fiecare film sau suprafaţă are o temperatură critică deasupra căreia nu se mai produce condensarea. Schimbările de stare ale filmelor diferă, însă, şi ele, de schimbările stărilor de agregare simple.

După cum se ştie din termodinamică (v. Anexa I) schimbările de stare ale celor trei stări fizice principale sînt însoţite de un salt (discontinuitate) al izotermelor, care apare sub forma unui palier paralel cu una dintre axele de coordonate (v. fig. VI.48) şi care se produce, în acelaşi timp, şi pe izoterma *compresibilităţii*:

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}, \qquad \text{(VI.54)}$$

[1]) Pentru starea L_1 a lichidului expandat s-a propus şi o relaţie asemănătoare relaţiei VI. 50) (izoterma Harkins-Jura) care va fi discutată la fenomenele de adsorbţie, în Cap. VII.

Scanned with OKEN Scanner

Trecerea filmelor de la o stare la alta respectă această regulă numai la trecerea din starea G în starea L_1 (gaz → lichid expandat). Celelalte stări nu prezintă discontinuități decît pe diagramele de variație a compresibilității (derivata întîi a suprafeței în raport cu presiunea) și a derivatei acestei mărimi (derivata a doua a suprafeței).

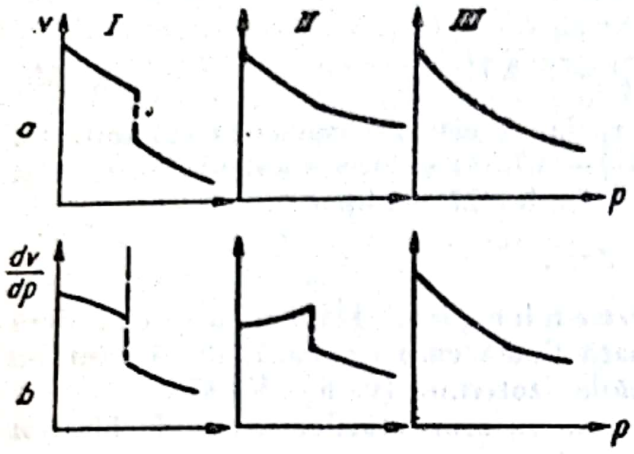


Fig. VI.48. Schimbările de stare de ordinul I și de ordin superior pe diagramele p—V (a) și p—(dV/dp) (b) ale stărilor fizice ordinare.

După cum se arată și în diagrama generală (fig. VI.49), schimbarea de stare $G \rightarrow L_1$ este de ordinul I, schimbarea de stare $L_1 \rightarrow I$ (intermediară) este de ordinul II și schimbarea de stare $I \rightarrow L_2$, de ordinul III [1]). Aceste schimbări de stare ale filmelor corespund, pe diagramele alăturate, respectiv, cu segmentele:

— NP, schimbarea de ordinul I, reprezentînd condensarea (lichefierea) bidimensională, care are loc la presiune superficială (tensiune de vapori bidimensională) constantă;

— QQ', schimbarea de stare de ordinul II, reprezentînd solidificarea bidimensională și

— R, schimbarea de stare de ordinul III, care nu are corespondent la schimbările de stare fizică ordinare.

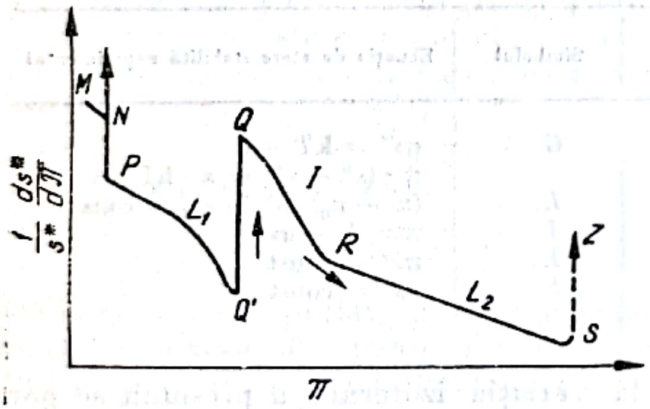


Fig. VI.49. Schimbările de stare ale filmelor pe diagrama compresibilității superficiale $\left(\frac{1}{s^*}\frac{ds^*}{d\pi}\right)$

NP — condensare sau evaporare (ordinul I), *QQ'* — solidificare bidimensională (ordinul II), *R* — solidificare bidimensională (ordinul III), fără corespondență cu schimbările de stare obișnuite

La fel cu *compresibilitatea* variază și *entalpia* (H, dH/dT și d^2H/dT^2) și *volumul* straturilor superficiale, prin care se pot reprezenta, de asemenea, schimbările de stare ale acestora.

La temperaturi deasupra temperaturii critice T_{cr}, ramura RS și schimbarea de stare din punctul R al izotermelor evident dispare. De asemenea, la temperaturi joase poate să dispară ramura PQ și deci, schimbarea de ordinul II (QR).

Toate aceste schimbări corespund, ca și în cazul corpurilor obișnuite, unei schimbări în gradul de ordonare a unităților structurale (molecule, asociate etc.).

[1]) Aceste considerații, valabile în general, nu se aplică totuși, în mod riguros, tuturor cazurilor cunoscute.

§ 8. FILMELE INTERFACIALE ŞI FILMELE MULTIPLE

a. **Filmele interfaciale.** Condiţiile de formare a filmelor lichid-gaz, descrise în paragrafele precedente, se pot realiza, uneori chiar mai bine, şi la nivelul suprafeţei de separaţie dintre două lichide, de obicei între un lichid uleios şi apă. Aceste filme, amintite şi la § 5, se numesc filme ulei-apă, *filme* sau *straturi interfaciale.*

Filmele interfaciale sînt importante îndeosebi în biologie. Majoritatea proceselor bio-fiziologice sînt procese de suprafaţă, care se produc în straturile interfaciale, de la nivelul membranelor celulare.

În laborator au fost studiate, de exemplu, filmele formate de serumalbumine la interfaţa benzen-apă (A. Alexander), filmele de hemoglobină, serumalbumine, gliadină şi polipeptidele sintetice formate la interfaţa apă-eter de petrol (Davies).

De asemenea, formează filme interfaciale interesante şi polimerii sintetici: poliacetatul de vinil, acidul polimetacrilic, polialchilacrilatul, acetatul de celuloză etc.

Filmele interfaciale sînt, în general, filme de tipul L_1 (lichid expandat) din cauza presiunilor superficiale în general mai mici şi a atracţiei van de Waals scăzute.

Ele urmează, de aceea, o izotermă mai simplă (VI.53), constanta din membrul al doilea al acestei izoterme avînd, în acest caz, o valoare mai mare decît valoarea teoretică (kT) care poate ajunge pînă la $(3/2)\ kT$.

Totuşi, la presiuni interfaciale mai mari, aceste filme se orientează şi ele ca şi filmele lichid-gaz.

În fig. VI.50 este reprezentată izoterma filmelor interfaciale benzen-apă a unor proteine (serumalbumină cu gliadină) în comparaţie cu izoterma aceloraşi substanţe la interfaţa apă-aer.

După cum se vede în această figură, la aceeaşi presiune interfacială, substanţele de mai sus au o suprafaţă specifică sensibil mai mică decît în starea de film lichid-gaz.

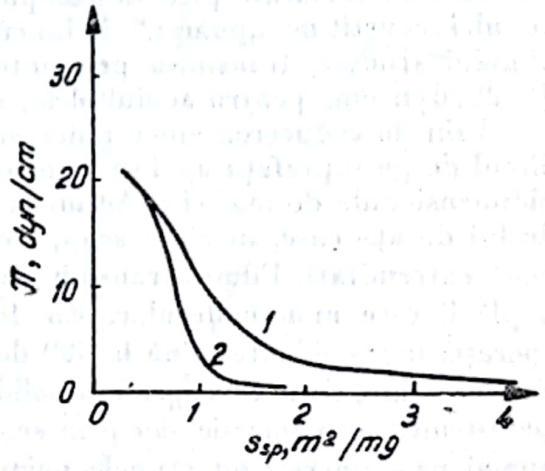


Fig. VI.50. Izoterma de compresiune interfacială (benzen-apă) a serumalbuminei cu gliadină (curba *1*), în comparaţie cu izoterma filmelor simple ale aceloraşi substanţe (curba *2*).

Pe lîngă lichidele menţionate s-au mai folosit cu succes, pentru studiul filmelor interfaciale, sistemele: apă-hexan, apă-$C_{14}H_{30}$, mercur-apă etc.

La utilizarea mercurului ca suport trebuie să se ţină seamă că pe suprafaţa acestuia, ca şi pe suprafaţa metalelor, straturile subţiri pot fi formate şi din mai multe rînduri de molecule (pe suprafaţa mercurului, 2—3 rînduri, iar pe suprafaţa metalelor, pînă la cîteva sute, cum se arată în continuare).

Dintre anomaliile constatate la filmele interfaciale, demnă de reţinut este comportarea filmelor de alcooli. Alcoolii formează, în general, filme mai com-

Scanned with OKEN Scanner

pacte decît acizii organici corespunzători și nu urmează regula lui Traube. Alcoolii nu se orientează, deci, în stratul interfacial, cum se orientează la interfața aer-soluție (v. Cap. VII).

b. Filmele construite. Polistraturile. Problema numărului de straturi din care sînt formate filmele a fost foarte mult discutată în chimia suprafețelor. Ea a fost lămurită definitiv prin descoperirea unei noi clase de filme, obținute pe cale artificială de cercetătoarea Katherin Blodgett și I. Langmuir (1936) și numite *filme etajate sau construite.*

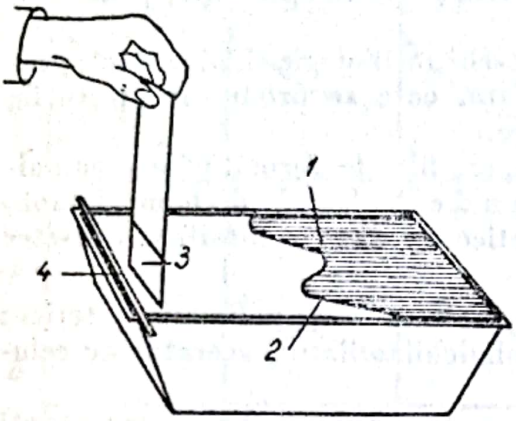


Fig. VI.51. Transferarea monostraturilor pe o suprafață solidă :
1 — „pompă de ulei"; *2* — fir flexibil; *3* — filmul care se transferă; *4* — bandă plutitoare (bandă fixă).

Tehnica obținerii acestor filme („tehnica Blodgett") este foarte simplă. Pe suprafața lichidului aflat într-o „cuvă de filme" se delimitează, cu ajutorul unei benzi plutitoare *4* (fig. VI.51) și al unui fir subțire de nailon parafinat *2*, filmul unei substanțe împrăștiate pe suprafața respectivă (în primele experiențe, Blodgett și Langmuir au lucrat cu stearat de Ca sau Ba, însă experiențele se pot efectua și cu alte substanțe asemănătoare). Se pune, apoi, o picătură de acid oleic sau de alt ulei — cum este uleiul de castor — pe suprafața apei din exteriorul firului de nailon, pînă la formarea unei „insule de ulei" (partea haşurată), cum sînt insulele rezultate prin descompunerea filmelor „duplex". Această picătură de ulei constituie „pompa" bidimensională, care exercită o presiune asupra filmului studiat, transmisă prin intermediul firului. Presiunea transmisă este de 29 dyn/cm, pentru acidul oleic, și de 16 dyn/cm, pentru uleiul de castor.

Prin introducerea unei plăci subțiri de metal inoxidabil sau de sticlă, filmul de pe suprafața apei se transferă pe placa respectivă datorită „pompei" bidimensionale de mai sus. Acțiunea de pompare se evidențiază prin pulsațiile firului de ață care, în acest scop, trebuie să fie legat de pereții cuvei, la cele două extremități. Filmul transmis pe placa respectivă la o singură introducere a plăcii este monomolecular. În felul acesta se pot depune prin repetarea operațiilor precedente, pînă la 300 de monostraturi (Mc. Bain). Orientarea acestor filme, față de suprafața solidului-suport, este diferită, după cum s-au „construit" prin imersie sau prin scoatere din soluție. Polistraturile construite numai prin imersie au grupele polare orientate în același sens în toate straturile și au fost numite *filme X*. Polistraturile construite și prin imersie și prin scoatere, în același timp, sînt formate din molecule orientate „cap la cap" numindu-se *filme Y*. Cele obținute numai prin scoatere [1]) au o orientare mixtă și au fost numite *filme Z*.

Polistraturile construite cu mai mult decît 20—30 de monostraturi prezintă culorile de interferență caracteristice tuturor peliculelor de ulei. Se poate

[1]) Pentru a obține aceste straturi este necesar ca „pompa" respectivă să fie oprită la scufundare și pusă în funcțiune numai la scoaterea plăcii.

construi, astfel, o formaţiune în scară, cu grosimi din ce în ce mai mari şi cu culori diferite :

— galben deschis pentru porţiunea cu 20 de straturi suprapuse
— roşu deschis pentru porţiunea cu 30 de straturi suprapuse
— roşu închis pentru porţiunea cu 40 de straturi suprapuse.
— verde clar pentru porţiunea cu 50 de straturi suprapuse

Cu o asemenea scară de filme construite, numită şi *scara Langmuir*, se pot compara, apoi, şi alte straturi, spre a li se determina grosimea după culoarea de interferenţă obţinută.

Dintre celelalte proprietăţi studiate la aceste filme construite, mai important este *potenţialul interfacial*, observat prima dată de Porter şi Wymann (1938). După cum se vede şi în fig. VI.52, potenţialul de contact ΔV (Volta) al filmelor X creşte continuu cu numărul straturilor ajungînd la cîteva zeci de volţi.

Acest potenţial este datorit, după cum a demonstrat Langmuir (1938), sarcinii superficiale a straturilor respective.

Comportarea deosebită a straturilor *Y* se datoreşte, în primul rînd, *p*H-ului cu totul diferit la care sînt construite aceste straturi (de exemplu, straturile *Y* se prepară la *p*H = 6, în timp ce straturile *X* se prepară la un *p*H alcalin *p*H = 9).

Prin construirea unor filme asemănătoare mixte, de acid oleic + oleat sau stearat de bariu se poate îndepărta apoi acidul oleic prin dizolvare în benzen.

Polistraturile rămase după această îndepărtare a acidului oleic au o structură foarte afînată, fiind numite „filme-schelet". În filmele-schelet se pot adsorbi diferiţi vapori sau lichide, ca într-un burete.

Studiile şi observaţiile efectuate pe aceste filme sintetice au confirmat multe dintre faptele care pînă atunci erau cunoscute numai sub forma de ipoteză.

Pe lîngă acizii graşi, se mai pot obţine filme construite de proteine, colesterină, clorofilă etc., însă, bineînţeles, în condiţii diferite după fiecare clasă de substanţe.

O condiţie foarte importantă şi generală pentru toate aceste sinteze de filme este *p*H-ul soluţiei din care se prepară. De exemplu, la depunerea acidului stearic, *p*H-ul trebuie să fie cuprins între 3 şi 8; la depunerea acidului arabic, 6 etc.

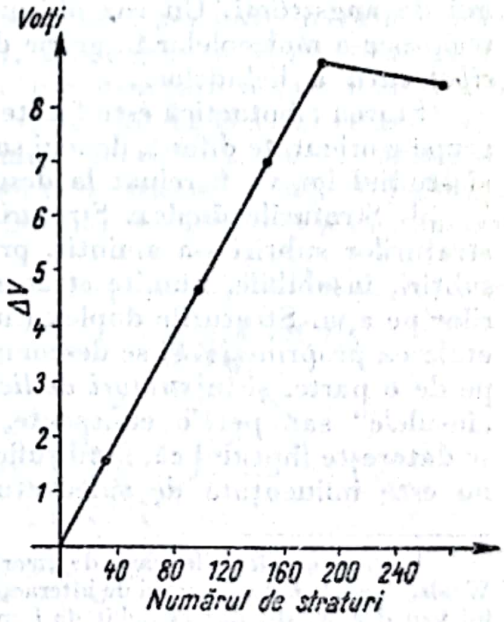


Fig. VI.52. Variaţia potenţialului interfacial al polistraturilor *etajate* de stearat de sodiu (Porter şi Wyman, 1938).

Prin construirea polistraturilor de antigen (de ex. antigenul serumalbuminei) s-a demonstrat, de exemplu, că adsorbţia anticorpilor depinde de numărul monostraturilor de antigen, fiind proporţională cu acest număr. De asemenea s-au mai studiat şi alte procese biologice importante (v. § 5).

c. Cristalele lichide. Sub numele de cristale lichide se înțelege o clasă de lichide anizotrope ca și cristalele solide, dară fără ordinea rigidă a acestora.

Anizotropia cristalelor lichide este datorită numai orientării moleculelor respective într-un mod analog orientării filmelor. Printre substanțele care formează astfel de sisteme (menționate și în paragraful precedent) se numără: *p*-azoxiani-solul și fenetolul, derivații colesterolului și lecitinei, unii coloranți coloidali etc.

În total se numără peste 2 000 de substanțe organice capabile să formeze astfel de sisteme. În chimia coloidală și a straturilor subțiri, cristalele lichide sînt importante pentru că reprezintă primul sistem macroscopic la care s-au constatat și studiat fenomenele de mesomorfism și orientare a moleculelor.

Cristalele lichide se pot prezenta în două stări mesomorfe diferite: 1) *starea smectică*, cu molecule orientate bidimensional, ca și în filme (Reinitzer, 1888; O. Lehmann, 1890) și 2) *starea nematică*, cu moleculele orientate după o singură dimensiune (fibre moleculare).

De asemenea, la cristalele lichide se manifestă în mod evident și o categorie de forțe moleculare neprevăzute de teoria clasică a lui van der Waals și London [1]), și anume forțele cu mare rază de acțiune. Forțele intermoleculare pot acționa, în cazul acestor sisteme, pînă la distanțe considerabile (cîțiva centimetri) în raport cu raza de acțiune moleculară (1—2 Å!), după cum s-a arătat prima dată prin experiențele efectuate cu *p*-azoxianisol (Zocher și Coper, 1928). Aceste forțe cu mare rază de acțiune se pot manifesta, și la lichidele obișnuite, în anumite condiții, pînă la o distanță de cîteva mii de angstrőmi. Un caz obișnuit la lichidele simple este acela al orientării reciproce a moleculelor în grupe de orientare diferită, formînd așa-numita *stare cibotactică* a lichidelor.

Starea cibotactică este foarte importantă pentru chimia coloizilor, deoarece grupele orientate diferit, de mai sus, au tocmai dimensiunile particulelor coloide și studiul lor va fi reluat la descrierea sistemelor în partea a treia.

d. Straturile duplex. Straturile multiple de lichid ordinar. La clasificarea straturilor subțiri s-a amintit, printre alte categorii, și o categorie de straturi subțiri, insolubile, numite straturi *duplex*, care se formează la etalarea uleiurilor pe apă. Straturile duplex (numite astfel de Hardy) preced de obicei, etalarea propriu-zisă și se descompun repede în filme normale, monomoleculare, pe de o parte, și în *straturi de lichid ordinar*, pe de altă parte, care formează „insulele" sau petele cunoscute, de ulei pe apă. Comportarea lor deosebită se datorește faptului că, fiind suficient de groase, fața lor exterioară (lichid-gaz) nu este influențată de substratul lichid. De aceea, ele își păstrează energia

---

[1]) Prin completările aduse de „teoria dispersiei", a lui London, teoriei clasice a lui van der Waals, se explică două cazuri de interacțiuni moleculare foarte importante, neexplicate de teoria lui van der Waals, dar deosebit de importante și în chimia coloidală: 1) cazul interacțiunii dintre moleculele foarte mari, ale căror dimensiuni nu mai sînt neglijabile în raport cu distanțele intermoleculare și 2) cazul interacțiunii dintre moleculele neutre. Menționăm că aceste completări nu au nimic a face cu unele speculații făcute pe bazele caracterului aproximativ al metodei aplicate de London și Heitler la calculul moleculei H_2. Metodele de calcul aplicate de London, nu numai că nu sînt greșite sau lipsite de conținut, ci, după cum atrage atenția fizicianul M. W. Volkenstein (l. c. pag. 96) „tocmai dimpotrivă, calculul (lui London) „reprezintă unul dintre cele mai mari succese ale teoriei structurii materiei", v. de asemenea și J. Frenkel l. c. pag. 370 etc.

superficială proprie și exercită asupra lichidului înconjurător presiunea superficială necesară împrăștierii.

Astfel de straturi multiple de lichid ordinar se formează și la contactul oricărui lichid cu suprafața solidelor. Ele au comportări diferite și grosimi mult mai mari decît celelalte filme. Formarea lor se constată prin efecte optice de *anizotropism* (dublă refracție, interferență etc.) și prin creșterea *densității* sau a *coeficientului de frecare*. Astfel, densitatea argonului lichid depus pe cristale de clorură de potasiu crește de cîteva ori față de densitatea argon-lichid simplu. Aceste proprietăți și, în special, cele mecanice, se intensifică prin micșorarea grosimii straturilor respective. De exemplu, rezistența la tracțiune a unui film de șelac depus pe un metal poate crește de patru ori, prin micșorarea grosimii de la 0,25 la 0,075 mm (Hardy).

Cauzele acestor comportări mecanice deosebite au fost discutate, în parte anterior (§ 6), fiind studiate, îndeosebi, de școala sovietică (R e h b i n d e r, D e r c a g h i n).

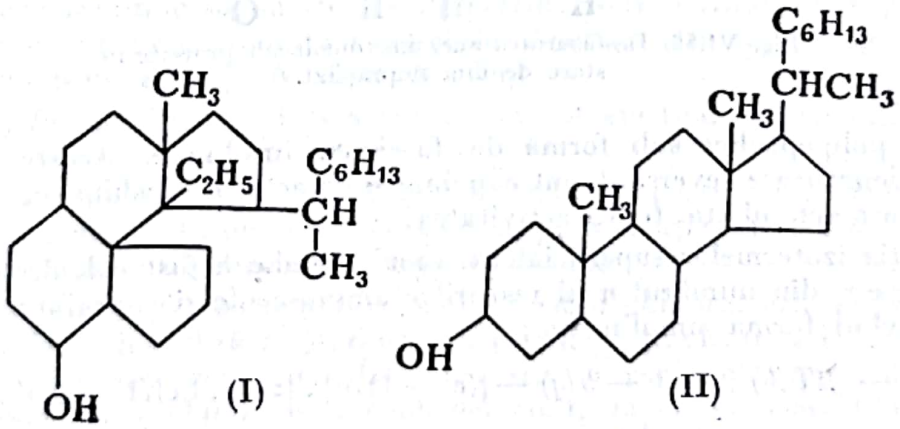
§ 9. APLICAȚIILE STRATURILOR SUBȚIRI

Deosebit de aplicațiile speciale pe care le are fiecare categorie de filme în parte, cercetările asupra filmelor au adus contribuții însemnate în trei probleme științifice fundamentale: 1) studiul structurii substanțelor chimice complicate; 2) studiul reacțiilor, în special de contact (cataliză) și 3) studiul proceselor biologice din țesuturi (celule).

Cele dintîi substanțe organice, a căror structură s-a dovedit prin studiul filmelor, au fost, după cum s-a arătat și la § 1, acizii grași și derivații acestora.

O altă clasă de substanțe organice a căror structură a fost lămurită în același fel este clasa *sterolilor* (studiați de N. K. Adam și colaboratorii săi).

Alăturat se reprezintă, ca exemplu, formula dezvoltată a unei combinații din această clasă, colestanolul, stabilită înainte de studiul filmelor (I) și după cercetarea în stare de strat subțire. Studiul filmelor de colestanol a demonstrat



că această substanță nu poate avea decît formula (II), adoptată acum definitiv, întrucît formula (I), veche, ar fi condus la o suprafață specifică moleculară de 50—55 Å², în timp ce suprafața specifică reală a acestei substanțe în stare de film (*L* sau *S*) este de numai 38—40 Å².

Tot astfel s-au studiat *poliorganosiloxanii* (Miles, Ședlovski, 1944), *proteinele*, *polipeptidele* etc.

Metoda generală urmată în aceste lucrări constă în a calcula suprafața specifică moleculară a celui mai probabil model structural și de a o confrunta apoi cu experiența, ca mai sus.

Pot fi studiate prin metoda straturilor subțiri toate substanțele care formează filme stabile în condiții obișnuite de laborator. În acest scop, substanța trebuie să nu se dizolve în mediul pe care se depune, să nu cristalizeze și să nu se denatureze.

Substanțele proteice formează, în general, filme de tipul filmelor împrăștiate, și nu filme „Gibbs" (de adsorbție).

Pentru accelerarea etalării se adaugă ca agenți de împrăștiere alcooli, de exemplu etanol sau alcool amilic (Dervikean). Aceste filme nu rămîn, totuși, în echilibru, prea mult timp. Deși se formează spontan, filmele de proteine se redizolvă micșorîndu-și suprafața specifică, care ajunge, prin împrăștiere, pînă la 1 m^2/g.

Macromoleculele proteinelor nedesfășurate (gheme, globule) au un diametru relativ foarte mic (circa 90 Å/moleculă).

După etalare ele ocupă, în urma desfășurării moleculei, o suprafață mult mai mare, straturile de proteine avînd o grosime de abia 10 Å (fig. VI.53).

Prin comprimare, filmele proteice se denaturează. Denaturarea nu este însă totdeauna ireversibilă. Ea constă, de obicei, numai dintr-o reunire a

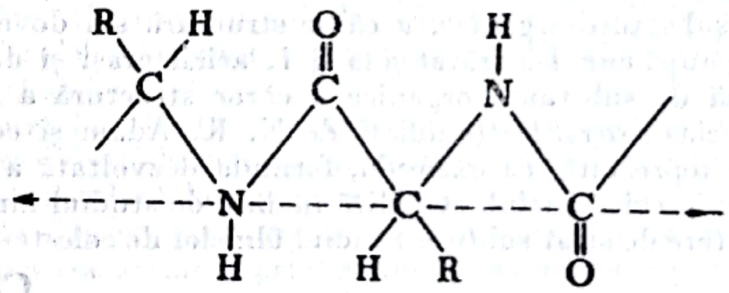


Fig. VI.53. Desfășurarea unei macromolecule proteice în stare de film împrăștiat.

lanțurilor polipeptidice sub formă de fascicule insolubile. Aceste filme de proteine denaturate reversibil sînt capabile și de acțiuni biochimice, păstrîndu-și, aproape neschimbată, toată activitatea.

Ecuația izotermelor superficiale a unor proteine a fost calculată statistic de Singer din numărul n al resturilor amino-acide și suprafața unui segment q avînd forma simplificată :

$$\pi = -(kT/b)\{\ln(1 - b/q) - [(n-1)/n] \cdot (z/2) \cdot \ln[(1-2b)/zq]\},$$

în care z este un coeficient de flexibilitate ($z = 2...4$) și b — suprafața în stare comprimată ; ecuația se reduce, la presiuni π mici, la izoterma straturilor ideale și, pentru $z = 2$, la ecuația mai simplă :

$$\pi s_{tot} = n_2 (RT + s_M \pi),$$

s_{tot} și s_M fiind, respectiv, aria totală a filmului și aria ocupată de un mol al proteinei respective, iar n_2, numărul de moli de pe unitatea de suprafață.

Rezultatele obținute cu proteine naturale (v. fig. VI.54) au fost verificate și cu proteinele sintetice, cum este poli-D,L-alanina etc.

Cea mai mare activitate biochimică o au filmele de proteine amestecate cu alte substanțe, formînd așa-numitele „*filme mixte*", cum sînt filmele de gliadină cu colesterol etc.

Tot astfel sînt și filmele de steroli și hidrocarburi carcinogenetice, filmele de proteine și enzime etc.

Pe lîngă o permeabilitate și o mobilitate mai mare, filmele mixte pot să aibă și o activitate chimică superioară.

Un film mixt de pepsină și albumină depus pe o lamă de sticlă la un *p*H suficient de alcalin spre a opri reacția, reacționează imediat, cu explozie, dacă se adaugă o picătură de HCl diluat (experiența lui Hayashi). Totuși, uneori, filmele mixte pot fi și mai rezistente decît filmele simple.

Astfel, după M c. B a i n, filmele mixte se pot forma în două moduri: — prin *suprapunere* și — prin *interpenetrare*.

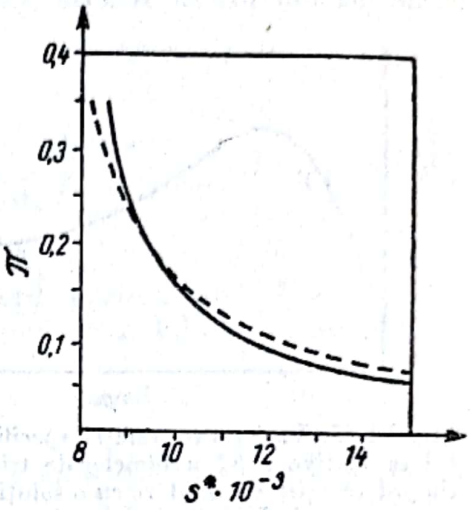


Fig. VI.54. Verificarea experimentală a izotermei statistice a lui Singer la filmele de ovalbumină pe soluție de $(NH_4)_2SO_4$ 35%. (Curba întreruptă este izoterma calculată).

Filmele formate prin suprapunere, cum sînt filmele de colesterol și saponină sau hexadecil-amină, își modifică foarte puțin tensiunea superficială, dar își modifică, în schimb, potențialul superficial, fiind cele mai active.

Filmele de interpenetrație își modifică, în general, mai mult tensiunea superficială, dar nu-și modifică, în schimb, potențialul. Aceste filme sînt deseori foarte stabile. Formarea filmelor mixte stabile prezintă o importanță biologică deosebită deoarece, prin formarea unor astfel de filme, activitatea fiziologică a componentelor încetează (J. W. Mc. B a i n).

Reacțiile chimice în straturi subțiri se pot efectua, în general, prin trei metode diferite:

— prin depunerea sub formă de film mixt a participanților la reacție;
— prin transferul filmelor respective de pe o soluție pe alta și
— prin transferul filmelor pe suprafețe solide.

S-au studiat astfel foarte multe feluri de reacții chimice, cele mai cunoscute fiind reacțiile de hidroliză a esterilor, reacțiile de lactonizare a hidroxi-acizilor (de ex., lactonizarea acidului γ-hidroxistearic în γ-stearolactonă), de oxidare (de ex. oxidarea acidului oleic, trioleinei etc.), de polimerizare (de ex. polimerizarea aldehidei stearice) și diferite reacții fotochimice sau cu alte radiații (K a p l a n, 1952).

Metoda de studiu a reacțiilor chimice în filme monomoleculare prezintă avantajul de a permite să se analizeze în același timp cu reacția, și modificările concomitente ale *suprafeței* și *dimensiunilor moleculare* ale reactanților

În fig. VI.55 se arată, ca exemplu, modul în care variază suprafața specifică moleculară relativă în timpul reacției superficiale a trioleinei cu o soluție diluată de $KMnO_4$. Ramura inițială *I* a curbei respective corespunde reacției de oxidare, iar ramura finală *II* — reacției de polimerizare a produșilor rezultați din prima reacție (M i t t e l m a n n și P a l m e r, 1942).

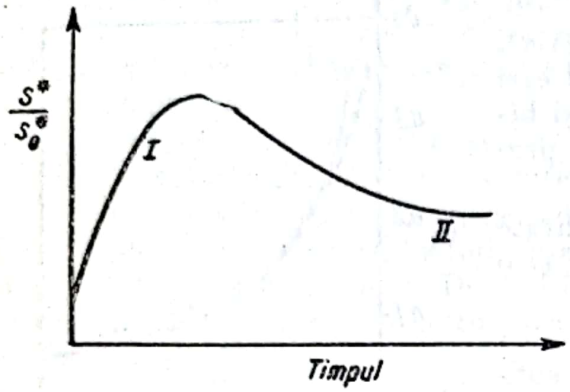


Fig. VI.55. Variația suprafeței specifice moleculare relative s^*/s_0^* a filmelor de trioleină în timpul reacției de oxidare cu o soluție diluată de $KMnO_4$ (substrat).

Reacțiile filmelor se studiază, ca și reacțiile tridimensionale, determinînd concentrația și timpul, sau viteza de reacție. În unele cazuri este avantajos să se studieze și variația potențialului superficial (ΔV) în timpul reacției. Influența stării filmului depinde de reacție.

În general, filmele *L* (lichide) reacționează mai greu, din cauza îndepărtării grupelor active de pe suprafață (cum este cazul oxidării acidului oleic amintit la § 1) și din cauza creării artificiale a unor impedimente sterice, cum este cazul hidrolizei palmitatului de etil care, în stare condensată ($s_{L_2} = 20$ Å^2), reacționează de opt ori mai încet decît în stare de lichid expandat ($s_{L_1} = 72$ Å^2).

În cazul acizilor grași, formarea stării de lichid expandat L_1 este legată de îndepărtarea reciprocă a grupelor polare, ceea ce expune mai repede aceste grupe la reacție.

Viteza reacțiilor în straturile superficiale este determinată, de obicei, de viteza de difuziune prin stratul respectiv (fig. VI.56), care poate să urmeze relații diferite, cum este următoarea :

$$-\frac{d\Gamma}{dt} = c\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}$$

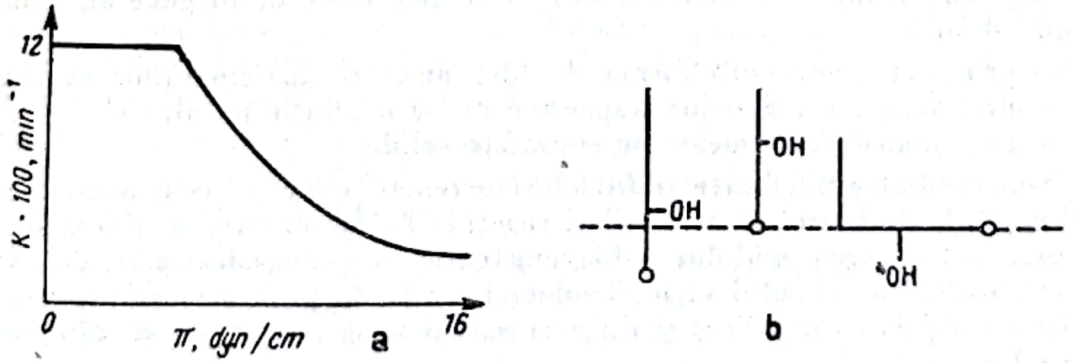


Fig. VI.56. Variația vitezei de lactonizare a acidului γ -hidroxi-stearic pe substrat acid, cu orientarea moleculelor:

a — curba de variație a constantei de echilibru cu presiunea superficială; *b* — poziția moleculelor respective în cele două faze diferite ale reacției.

în care raportul $d\Gamma/dt$ este viteza de penetrație P; D este coeficientul de difuziune și π — presiunea superficială. Cînd $\Gamma \sim c$ (concentrația substanței din soluție), ecuația precedentă se poate integra sub forma:

$$\ln \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 2K \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

sau

$$P = K\Gamma.$$

S-au stabilit și ecuații empirice, cum este ecuația:

$$\lg s^* = kT + \text{const},$$

valabilă la presiune π constantă.

În cazul reacției de hidroliză a monocetil-succinatului, Davies și Rideal au stabilit, pe baza echilibrului Donnan (v. Echilibrul de membrană, Cap. IX), ecuația

$$c^2 = x(x + 3),$$

în care c este concentrația NaOH în soluție și x este concentrația superficială a hidroxidului de sodiu.

Procesele biochimice de la nivelul celulelor pot fi reproduse în laborator, studiindu-se reacțiile în stare de straturi superficiale ale factorilor biochimici și ale substanțelor cu care sînt capabile să reacționeze.

Unele reacții au fost menționate și mai înainte; astfel sînt reacțiile enzimatice, fotochimice, de polimerizare etc.

Toate fenomenele biologice de *liză*, *sensibilizare*, *imunizare*, acțiune *letală*, activitate *carcinogenetică*, acțiunea de *penetrație* a medicamentelor, efectele bactericide ale detergenților, efectele compușilor *oestrogenici* etc. sînt procese interfaciale care au loc la nivelul membranelor celulare și pot fi cercetate sau chiar reproduse în laborator prin studiul filmelor.

Majoritatea acestor procese sînt foarte sensibile la radiații. Razele ultraviolete, razele X și electronice dezactivează în general factorii biochimici și frînează sau opresc complet reacțiile lor superficiale (Hutchinson, Ray, Smith ș.a.).

Asemenea proteinelor și factorilor biologici, și acidul polimetacrilic, poliacetatul de vinil, polialchilacrilații, acetatul de celuloză și alți polimeri înalți, se pot împrăștia în stare de filme monomoleculare pînă la presiuni superficiale de 20—30 dyn/cm, spre a fi studiate în această stare.

În tehnică, cele mai cunoscute aplicații ale filmelor sînt la ungerea și frecarea metalelor, la reducerea evaporării apei din bazine în regiunile secetoase și la protecția contra radiațiilor (ecrane absorbante).

O aplicație interesantă a filmelor construite este la determinarea distanței de recul τ a emanațiilor radioactive.

Cu ajutorul filmelor construite de arabinat de bariu de diferite grosimi s-a stabilit, de exemplu, distanța de recul al ThA, fiind $\tau = 1\,500$ Å.

Procedeul experimental aplicat în acest scop este simplu. Se depune filmul respectiv, cu grosime cunoscută, pe o placă metalică, și se supune apoi acțiunii produșilor de dezintegrare respectivi (în exemplu de mai sus, toronul).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă filmul este mai subțire decît distanța de recul, radiațiile ajung la suportul filmului și, după îndepărtarea acestuia, prin spălare cu dizolvanți, se constată radioactivitatea metalului. La grosimi mai mari decît τ, radioactivitatea încetează.

Tot astfel, filmele construite pot fi utilizate la determinarea unghiului de racord, a condițiilor de ungere, la obținerea sticlei nereflectoare etc.

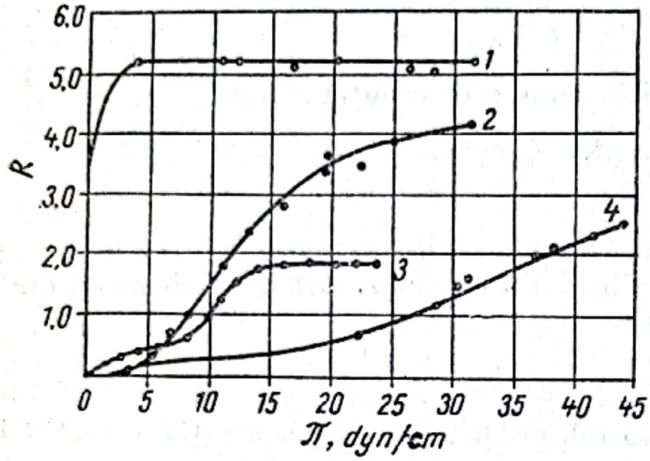


Fig. VI.57. Variația rezistenței la difuziune R a straturilor subțiri, cu presiunea superficială π a diferitelor substanțe:
1 — acid arahic; *2* — stearat de etil; *3* — acid stearic; *4* — alcool cetilic.

În protecția contra evaporării, cele mai eficace filme sînt filmele duplex, care dau, prin descompunere, straturi S sau L_2. Straturile în starea L_1 (lichid expandat) sau G (gaz) nu sînt eficiente.

Au o mare eficacitate în această aplicație filmele de derivați fluorurați ai hidrocarburilor, care sînt utilizați în protecția contra evaporării[1]) gazolinei și a altor fracțiuni petroliere volatile.

În fig. VI.57 se reprezintă, după determinările lui La Mer, modul în care variază, la diferite filme, constanta R din relația (VI.33), principalul factor care condiționează difuziunea prin filmele respective și capacitatea lor de protecție contra evaporării.

Cunoașterea stării, a structurii și a grosimii filmelor este indispensabilă în tehnica ungerii și a frecării metalelor, în tehnica adezivilor, în vopsitorie, flotație, albire, dezodorizare, decolorare ș.a.

Soluțiile de săpun care se folosesc în mod curent la strunjirea metalelor nu pot fi utilizate la polizarea porțelanului, pe care structura filmelor de oleat este cu totul diferită.

Toate exemplele de aplicare a filmelor care s-au dat aici și în paragrafele precedente demonstrează importanța cu totul deosebită a acestor sisteme în toate ramurile științei și tehnicii, fără a mai vorbi de importanța pe care o au în chimia suprafețelor și a coloizilor.

BIBLIOGRAFIE

Adamson, A. N. *Physical Chemistry of Surfaces.* New York, Interscience 1960.
Alexander, J. *Colloid Chemistry* Vol. VII, New York, Reinhold, 1950.
Alexander, A. E., Johnson, P. *Colloid Science*, Oxford, Clarendon Press, 1950
van Arkel, A. E., de Boer, J. H. *La valence et l'électrostatique.* Paris, Alcan, 1936.
Bakker, G. *Kapillarität und Oberflächenspannung.* In Wien-Harms Handb.d.Experim. Phys., vol. VI, Leipzig, Akad. Verlag, 1928.

[1]) De exemplu, produsul $C_7F_{15}CONHC_3H_6N(CH_3)_3J$ este puțin solubil în gazolină și oferă o protecție bună contra evaporării acesteia.

Brunauer, St. *The adsorption of Gases and Vapours*, Oxford Univ. Press, 1945.
Davies, J. T., Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*, Ed. 2, London, Acad. Press, 1963.
Dereaghin, B. V. Disc. Faraday Soc., **18**, 1954, p. 85, 181, Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, 3/446, Londra, Butterworths, 1957.
Devaux, H.. *L'origine et les modifications des surfaces solides par les forces moléculaires, spécialement par l'eau*. Paris, Herman, 1942.
Eucken, A., Suhrmann, H. *Physikalisch-chemische Praktikumaufgaben*. Leipzig, Akad. Verlag, 1960.
Freundlich, H. *Kapillarchemie*. Vol. 1, Leipzig, Akad. Verlag, 1930.
Gregg, S. J. *Oberflächenchemii Festerstoffe*. Berlin, Verlag Technik, 1958.
Gregg, S. J. *The Surface Chemitry of Solids*. 2, Ed. London, Chapmann Hall, 1961.
Greinacher, H. *Erganzungen zur ExperimentalphYsik*. Viena, Springer Verlag, 1942.
Huckel, E. *Adsorption und Kapillarkondensation*. Leipzig, Akad. Verlag, 1928.
Jones, W. Z. ph. Chem., **133**, p. 152, **147**, p. 188.
Kuznețov, V. D. *Einfluss der Oberflchenenergie auf das Verhalten fester Körper*. Berlin, Akad. Verlag, 1961.
Langmuir, I. Journ. Am. chem. Soc., **60**, 1938, p. 1190.
Липатов, С.М. *физико—химия коллоидов*. Госхимизаат, Москва, 1948.
Marcelin, A. *Oberflächenlösungen*. Dresda, Steinkopff, 1933.
Mc Bain, J. W. *Colloid Science*. Boston, Heath, 1950.
Porter, E., Wymann J. Journ. Am. chem. Soc., **59**, 1937, p. 2746.
Priggogine, I., Defay R. *Chemische Thermodynamik*. Leipzig, Verlag Grundstoffind., 1962.
Putilova, I. N. *Lucrări practice de chimie coloidală* (trad. din l. rusă). București, Editura tehnică, 1954.
Roghinski, S. S. *Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen*. Berlin, Akad. Verlag, 1958.
Ребиндер, П. А. Лихтманн, В. ДАН СССР, 111, 1957, p. 1287.
Scheludko, A., Platikanov, D. Koll. Zeitschrift, **175**, 1961, p. 150.
Schwartz, A. M., Perry, J. W. *Surface Active Agents*. New York, 1949.
Sobotka, H., *Monomolecular Layers*. Symposium Am. Assoc. for the Advancement of Science, Washington, D. C., 1954.
Țilenschi, S. Rev. de Chimie **9**, 1958, p. 236,
Țilenschi, S. Natura, **XXXIV**, 1945, p. 225.
Wolkenstein, M. W. *Struktur'u. Physikalische Eigenschaften derMoleküle*, Berlin, Verlag B. G. Teubner, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

FENOMENELE DE SUPRAFAȚĂ ALE AMESTECURILOR. ADSORBȚIA

Dezvoltarea chimiei coloizilor în decursul timpului a permis să se stabilească, pe lîngă fenomenele fizice-coloidale studiate pînă acum, și alte fenomene fizico-chimice mai generale, depășind prin importanța lor cadrul chimiei coloidale.

Unul dintre aceste fenomene este adsorbția. Adsorbția este un fenomen fizico-chimic, caracteristic amestecurilor formate din cel puțin două faze sau două componente, și se datorește forțelor de legătură dintre particulele chimice, sau legăturilor chimice. Întrucît sediul principal al adsorbției este, așa cum se arată mai jos, *suprafața*, adsorbția se studiază în fizico-chimia suprafețelor, fiind un fenomen fizico-chimic de suprafață.

§ 1. GENERALITĂȚI. ISTORIC. CLASIFICARE

a. **Generalități.** Mult timp fenomenul adsorbției a fost cunoscut numai din experiență, cum se va arăta mai jos, dar el poate fi prevăzut și teoretic, foarte ușor.

Fie ecuația generală (II.37) din Anexă a echilibrului fazelor ($f + l = n + 2$).

Conform acestei ecuații, în sistemele cu un singur component ($n = 1$), numărul fazelor (f) între care se poate stabili o ecuație de stare univocă ($l = 1$) este :

$$f_1 = 2.$$

Sistemele cu un singur component sînt, deci, în echilibru termodinamic atunci cînd componentul respectiv se găsește simultan în două stări diferite, cum este cazul lichidelor aflate în prezența vaporilor proprii, sau al solidelor și vaporilor corespunzători etc.

În toate celelalte cazuri ($n > 1$), ecuația generală menționată arată că amestecurile nu pot fi definite printr-o singură relație de echilibru univocă, decît dacă și numărul fazelor coexistente crește în mod corespunzător.

În cazul sistemelor cu două componente (amestecuri binare), formarea celei de-a treia faze, impusă de ecuația (II.37) din Anexă, se poate realiza în două moduri :

— prin formarea unui amestec trifazic (amestec eterogen simplu, soluție coloidă etc.), atunci cînd componentele respective sînt *nemiscibile*, sau

— prin concentrarea unuia dintre componentele amestecului la limita de separare a fazelor existente, spre a forma în acel loc cea de-a treia fază, atunci cînd componentele respective sînt *miscibile* (solubile).

Scanned with OKEN Scanner

Experiența a arătat, într-adevăr, înainte de a se prevedea teoretic, că fenomenul de concentrare *spontană* a unei substanțe dispersate între două faze la suprafața lor de separație (interfață) se produce în realitate și este unul dintre cele mai generale fenomene fizico-chimice ale amestecurilor.

Adsorbția trebuie deosebită deci de *absorbție*, la care substanțele dispersate se concentrează în interiorul fazelor respective, într-o măsură de obicei mult mai mică și după alte relații de echilibru, cu totul diferite de cele ale adsorbției (v. mai jos clasele de adsorbție).

b. **Istoricul adsorbției.** Concentrarea spontană a gazelor sau a vaporilor pe suprafața unor corpuri solide, poroase, cum sînt cărbunele amorf, diatomitul, tufurile vulcanice, fibrele de bumbac, lînă etc., a fost cunoscută, probabil, de foarte multă vreme.

În chimie, adsorbția gaz-solid a fost semnalată pentru prima dată de Scheele și Fontana, în același an (1777).

Cîțiva ani mai tîrziu (1785), cu prilejul unor purificări de substanțe organice (acid tartric etc) prin „decolorarea" soluțiilor respective cu cărbune animal (spodium), Tobias E. Lovit descoperă și adsorbția din soluție.

Această aplicație s-a extins apoi și în industrie, devenind prima aplicație tehnică a adsorbției, pe care se bazează și astăzi rafinarea majorității substanțelor organice, alimentare, farmaceutice, biologice etc.

O aplicație similară, care a permis ca pe baza adsorbției să se obțină și multe substanțe noi, necunoscute, a fost aceea descoperită cu un secol mai tîrziu (1906) de botanistul M. S. Țvet, și cunoscută acum sub numele general de *adsorbție cromatografică* sau *cromatografie*. Și adsorbția gazelor s-a extins în industrie, în urma folosirii cărbunelui activ produs industrial, prima dată, pe baza unor brevete datorite cercetătorului R. Ostrejko (1900), și introdus în filtrul măștilor antigaz de N. D. Zelinski, la începutul primului război mondial (1915).

Astăzi, această aplicație a devenit una dintre cele mai importante prin extinderea ei la dezbenzinarea gazelor petroliere și la extragerea benzenului din gazele de cocserii — aplicații care furnizează economiei mondiale majoritatea producției de hidrocarburi nesaturate și aromatice.

Bazele teoretice ale adsorbției au fost puse, după cum s-a arătat și în capitolul precedent (§ 7) de J. W. Gibbs — întemeietorul termodinamicii suprafețelor și adsorbției (1876). Mai tîrziu, I. Langmuir (1916) descoperă mecanismul cinetic-molecular al adsorbției și natura fizico-chimică a fenomenului, plecînd de la teoria lui Gibbs și de la o relație empirică stabilită de B. A. Șișkovski (1908) și care se verificase experimental foarte bine.

Cu aceasta, studiul adsorbției se încadrează în studiul general fizico-chimic al fenomenelor de suprafață din chimia modernă.

c. **Clasele de adsorbție.** Concentrarea substanțelor repartizate între două faze la suprafața lor de separație este însoțită, aproape întotdeauna, și de o concentrare în interiorul fazelor respective, mecanismul concentrării fiind cel mai des și *fizic* (adsorbție fizică sau absorbție) și *chimic* (adsorbție specifică, chemosorbție). De aceea, pe lîngă denumirea de *adsorbție* (propusă pentru prima dată de du Bois Raymond, în 1881), aceste fenomene se mai desemnează, uneori, și sub numele, mai general, de *sorbție*. În acest caz, și *adsorbantul* se numește *sorbant*, iar substanța adsorbită, în loc de adsorbat sau adsorbit se

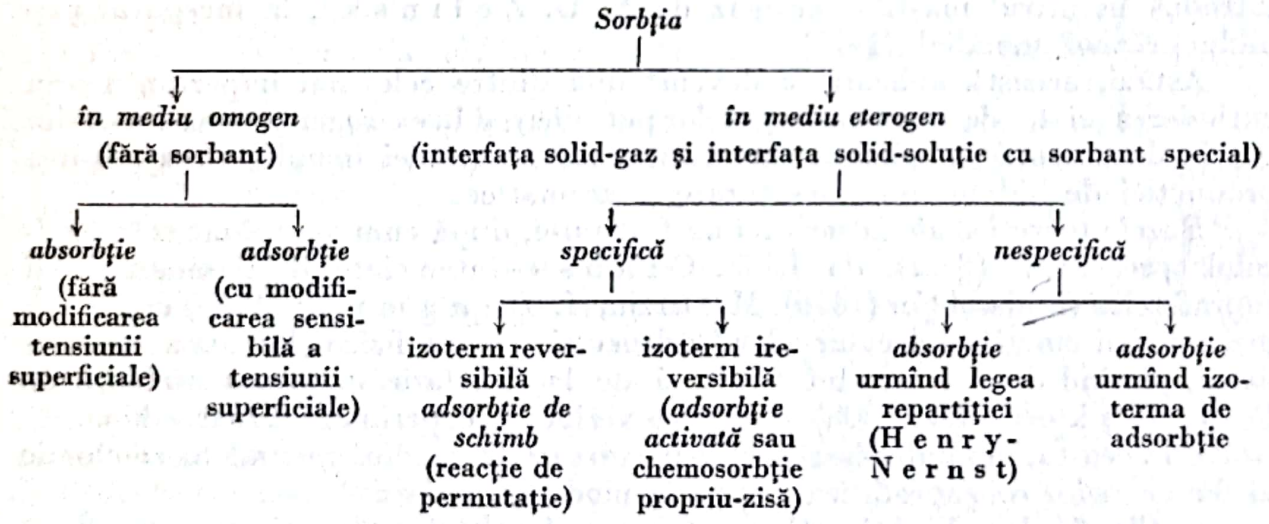
numește *sorbit*. Sînt însă și cazuri cînd concentrarea are loc în mod sigur numai la suprafață, cum este cazul concentrării substanțelor tensioactive din soluții (v. § 2), sau numai în interiorul fazelor, cum este cazul concentrării gazelor în lichidele cu care nu reacționează chimic (ex. aer în apă). În aceste cazuri, fenomenul se va denumi adsorbție, în primul caz, și absorbție, în cel de-al doilea caz. Mai greu este să se facă deosebirea între cele două feluri de adsorbție propriu-zisă : adsorbția *fizică* (nespecifică) și *adsorbția chimică* (specifică sau „chemosorbție"), întrucît, în acest caz, trebuie să se deosebească înseși forțele intermoleculare care acționează în stratul superficial.

Totuși, și în acest caz, adsorbția chimică, bazată pe reacții de înlocuire (de schimb) se poate bine deosebi de celelalte cazuri, după cantitățile adsorbite și modificările chimice din sistem, numindu-se *adsorbție de schimb* sau *reacție de permutație*.

În cazul adsorbției chimice bazate pe alte reacții chimice (adiție, polimerizare etc.), deosebirea de adsorbția fizică se face numai dacă se cunoaște energia procesului și constanta de echilibru a adsorbției sau a fenomenului invers, desorbția.

Adsorbția izoterm-ireversibilă, cu o energie de activare mare și entalpie de ordinul entalpiilor de reacție, reprezintă un caz particular de chemosorbție, numit *adsorbție activată*; acest fenomen este deosebit de adsorbția reversibilă avînd energie de activare și entalpie mică (de ordinul căldurilor latente), care se consideră adsorbție fizică „nespecifică", avînd loc numai pe seama forțelor intermoleculare van der Waals (coeziune).

În schema care urmează se rezumă discuția de mai sus a clasificării fenomenelor de adsorbție :



Afară de clasificarea de mai sus, făcută după natura forțelor de adsorbție, sorbția se mai clasifică în *statică* și *dinamică*, *discontinuă* și *continuă*, din care fac parte adsorbția cromatografică, cromatografia pe hîrtie, hipersorbția ș.a. care vor fi descrise la adsorbția din mediu eterogen (§ 3), *adsorbția pozitivă* (adsorbția propriu-zisă) și *adsorbția negativă* (desorbția sau micșorarea concentrației stratului superficial) etc.

Scanned with OKEN Scanner

d. Caracteristicile generale ale adsorbției. Deosebirea dintre diferitele clase de adsorbție și celelalte fenomene asemănătoare (absorbția, dizolvarea etc.) se face, în primul rînd, prin cantitatea de substanță adsorbită sau *coeficientul de adsorbție*. Coeficientul de adsorbție sau *adsorbția relativă* se raportează la cantitatea de adsorbant (sorbant), exprimîndu-se în unități de masă la 1 cm^3 sau la 1 g, sau la suprafața adsorbantului (*adsorbție absolută*), exprimîndu-se în unități de masă (grame sau moli) la unitatea de suprafață (cm^2 sau $Å^2$).

Ca și în cazul dizolvării, concentrația maximă de echilibru a adsorbției se numește *coeficient de saturație* al adsorbției sau *capacitate de adsorbție*.

Coeficientul de adsorbție și capacitatea de adsorbție se notează, după cum se exprimă în raport cu cantitatea de adsorbant sau cu suprafața acestuia respectiv cu a și Γ pentru coeficientul de adsorbție, și cu a_∞ și Γ_∞, pentru capacitatea de adsorbție.

Adsorbția se definește, de asemenea, și prin *viteza de adsorbție*, exprimată, de obicei, prin *timpul de adsorbție* τ, mărime care variază în limite foarte largi, fiind cuprinsă între 10^{-14} pînă la 10^{-7}s, în cazul adsorbției din mediu eterogen (pe adsorbanți propriu-ziși), și mai mică decît 10^{-2}s, în cazul adsorbției din mediu omogen (v. intervalul complet în tabela VII.6).

Timpul de adsorbție al soluțiilor se determină experimental urmărind variația tensiunii superficiale în perioada (foarte scurtă) de formare a unei noi suprafețe.

Timpul de formare (sau de „îmbătrînire") a suprafeței lichidelor pure este foarte scurt și, în general, sub posibilitățile de percepere experimentală (cu excepția apei). Acest fapt dovedește că majoritatea timpului de formare a unei noi suprafețe este consumat pentru adsorbția moleculelor dizolvatului din soluție (adsorbția pozitivă). În graficul din fig. VII.1 se reprezintă ca exemplu, variația tensiunii superficiale a unei soluții de alcool amilic în perioada de formare a stratului de separație respectiv pînă la atingerea valorii de echilibru static (tensiunea superficială statică).

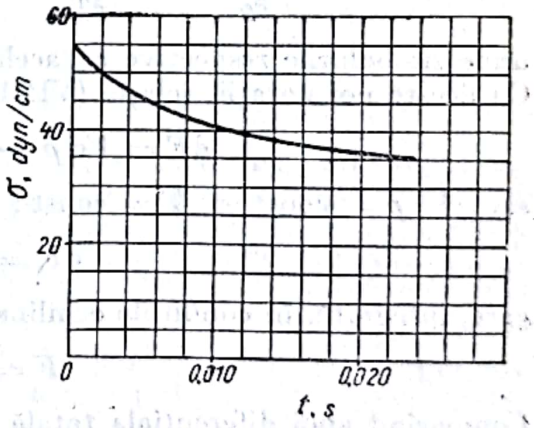


Fig. VII.1. Izoterma tensiunii superficiale dinamice a soluțiilor apoase de alcool amilic.

Tensiunea superficială, care variază ca mai sus, se numește, pentru acest motiv, și *tensiune superficială dinamică* (v. Cap. VI).

Afară de mărimile de mai sus, adsorbția se mai caracterizează și după felul ei, fiecare categorie de adsorbție avînd și o serie de caracteristici speciale, care se vor defini la fiecare categorie în parte. Astfel, adsorbția omogenă se caracterizează prin mărimea numită *activitate capilară* (G); adsorbția dinamică, prin *timpul* și *capacitatea de rezistență*, *capacitate de retenție*, *de rupere* etc. Adsorbția cromatografică se caracterizează prin constantele (fără dimensiuni) R_F și R_M; adsorbția de schimb, prin *capacitatea de schimb*; chemosorbția, prin *energia de activare* și *activitatea chimică* etc.

Scanned with OKEN Scanner

§ 2. ADSORBȚIA DIN MEDIU OMOGEN (SOLUȚIE)

a. **Teoriile adsorbției din mediu omogen.** Concentrarea substanțelor dintr-o soluție la suprafața ei de separație se deosebește calitativ de adsorbția din mediu eterogen (cu adsorbanți propriu-ziși).

Adsorbantul (interfața) are, în acest caz, dimensiuni neglijabile în raport cu dimensiunile sistemului. În schimb, faptul că această adsorbție decurge în mediu omogen și că energia superficială se poate măsura direct, cu mai multă precizie, a permis tratarea ei pe baze mai riguroase. Teoria adsorbției soluțiilor este cea dintîi teorie generală a adsorbției, fiind elaborată pentru prima dată, pe baze termodinamice, de J. W. G i b b s, așa cum s-a arătat și în capitolul precedent (§ 7).

Spre deosebire de suprafața de separație a substanțelor pure (cu un component), studiată în Cap. VI. § 1, suprafața sistemelor cu două sau cu mai multe componente depinde și de compoziția chimică a sistemului. Echilibrul termodinamic al acestor suprafețe va fi determinat, în consecință, și de potențialul lor chimic, după cum urmează. Fie energia liberă F a unei asemenea suprafețe :

$$F = f(p, T, s, n),$$

unde F este o funcție de patru variabile principale : presiune (p), temperatură (T), suprafață (s) și compoziție sau concentrație molară (n). Diferențiind relația de mai sus se obține :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial p} dp + \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial s} ds + \frac{\partial F}{\partial n} dn, \qquad \text{(VII.1)}$$

în care derivatele parțiale sînt cunoscute, avînd, respectiv, valorile :

$$\frac{\partial F}{\partial p} = V; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial F}{\partial s} = \sigma; \quad \frac{\partial F}{\partial n} = \mu, \qquad \text{(VII.2)}$$

unde simbolurile respective au același semnificații ca și în capitolul precedent. Cu aceste noi notații, relația (VII.1) capătă forma :

$$dF = V dp - S dT + \sigma ds + \mu dn$$

sau, la $p = \text{const}$ și $T = \text{const}$:

$$dF = \sigma ds + \mu dn$$

care, integrată, în condițiile echilibrului ($\sigma = \text{const}$, $\mu = \text{const}$) duce la :

$$F = \sigma s_M + \mu n.$$

Comparînd apoi diferențiala totală a acestei ecuații cu ecuația precedentă, se obține relația evidentă :

$$s_M d\sigma + n d\mu = 0$$

și, înlocuind $\Gamma = \frac{n}{s_M}$ se obține :

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \qquad \text{(VI.43)}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau tocmai ecuația (VI.43), stabilită în capitolul precedent, la care s-a ajuns acum pe o cale directă, considerînd stratul superficial ca un sistem bine definit, de sine stătător.

În cazul cînd nici cea de-a doua componentă nu poate fi neglijată, se consideră din nou ecuația Gibbs a sistemelor cu două componente (VI. 42 b):

$$-\mathrm{d}\sigma = \Gamma_1 \mathrm{d}\mu_1 + \Gamma_2 \mathrm{d}\mu_2 \qquad \text{(VI.42 b)}$$

se împarte cu $\mathrm{d}x_2$ (fracția molară a celei de-a doua componente):

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x_2} = \Gamma_1 \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}x_2} + \Gamma_2 \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}x_2}$$

sau, deoarece prin definiție:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{și} \quad \mathrm{d}x_2 = -\mathrm{d}x_1$$

se obține:

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x_2} = -\Gamma_1 \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}x_1} + \Gamma_2 \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}x_2}.$$

Înlocuind apoi pe μ cu valoarea sa cunoscută [relația (II. 11) din Anexă] se obține mai departe:

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x_2} = -\Gamma_1 \frac{\mathrm{d}\ln a_1}{\mathrm{d}x_1} + \Gamma_2 \frac{\mathrm{d}\ln a_2}{\mathrm{d}x_2}$$

și pentru o soluție diluată ideală ($a = x$):

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x_2} = -\frac{\Gamma_1}{1-x_2} + \frac{\Gamma_2}{x_2}$$

sau:

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\ln x_2} = \Gamma_2 - \frac{\Gamma_1 x_2}{1-x_2}, \qquad \text{(VII.3)}$$

ecuație foarte importantă, care reprezintă, conform definiției date de Gibbs exceselor superficiale, *excesul superficial* al celei de-a doua componente (numărul de moli ai substanței respective care se găsesc în plus în stratul superficial).[1])

Atunci cînd a doua componentă se neglijează, relația (VII. 3) ia forma mai simplă, stabilită și în Cap. VI.B:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} \qquad \text{(VI.44)}$$

forma cea mai cunoscută a „izotermei" sau a ecuației Gibbs. În acest caz, evident:

$$\frac{\Gamma_1 x_2}{1-x_2} = 0.$$

[1]) Ecuația (VII.3) a fost verificată experimental de I. Stauff și K. Rasper, Koll. Z., 151, 141 (1957).

În principiu, ecuația lui Gibbs nu este valabilă numai pentru soluții, ci pentru toate suprafețele. Micșorarea tensiunii superficiale, conform ecuației (VI. 43), nu se poate constata însă direct, decît la soluții, unde, în schimb, nu se poate măsura adsorbția (Γ).

Din această cauză, ecuația lui Gibbs nu se poate integra, în general, decît în anumite cazuri speciale, dintre care cele mai importante vor fi discutate în acest capitol.

Astfel, considerînd constantă capacitatea de adsorbție a fiecărui strat de adsorbție, se poate calcula o integrală generală a ecuației lui Gibbs, în funcție de această constantă. Astfel, din relația (VI. 44) se obține :

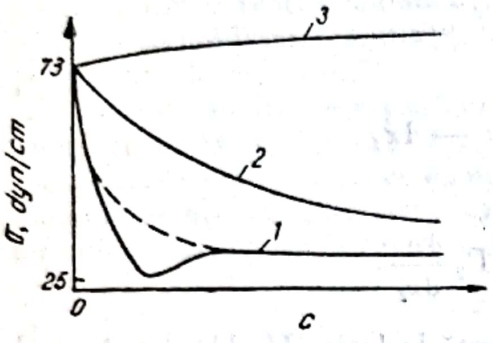


Fig. VII.2. Cele trei moduri de variație a izotermei tensiunii superficiale a soluțiilor (Mc Bain).

$$\int d\sigma = -\Gamma_\infty RT \int \frac{dc}{c} \qquad \text{(VII.4a)}$$

sau

$$\sigma = C - \Gamma_\infty RT \ln c \qquad \text{(VII.4b)}$$

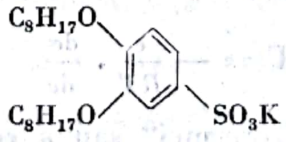
unde C este o constantă de integrare (nedeterminată), iar Γ_∞ este coeficientul de saturație al adsorbției.[1])

Întrucît la soluții adsorbția ajunge repede la saturația corespunzătoare echilibrului (final) de adsorbție, ecuația (izotermă) de mai sus se verifică experimental destul de bine și tensiunea superficială a soluțiilor variază, în general, logaritmic, așa cum cere această ecuație.

Forma izotermelor tensiunii superficiale variază, însă, foarte mult de la o soluție la alta, fiind determinată de valoarea (necunoscută) a constantei de integrare C de mai sus. În mod cu totul general, sistemele disperse se pot împărți, în ce privește forma izotermei, în trei categorii principale, amintite și în capitolul precedent (v. fig. VII. 2).

Majoritatea soluțiilor de neelectroliți urmează tipul de izotermă *2*. Tipul *1* de izoterme, care prezintă un minim — și deci o abatere aparentă de la ecuația generală — corespunde soluțiilor de „agenți tensioactivi", care vor fi studiați în Partea a treia, la descrierea sistemelor coloide.

Un exemplu de substanță tensioactivă care coboară foarte mult tensiunea superficială, avînd minimul respectiv corespunzător unei concentrații mici (concentrație critică), este derivatul sulfonic (H a r t l e y, 1941) :



Tipul *3* de izoterme a tensiunii superficiale corespunde soluțiilor care se adsorb negativ (care se desorb), cum sînt unele soluții de electroliți și neelectroliți.

În tabela VII. 1 se prezintă tensiunea superficială de echilibru a unor acizi și baze tari, la aceeași concentrație (c = 1,448 m).

[1]) Vezi și relația (VI.48).

TABELA VII.1

Tensiunea superficială de echilibru a soluțiilor unor acizi și baze (18° C)

Substanța	σ, dyn/cm	Substanța	σ, dyn/cm
H_2O	73	LiOH	75,5
H_2SO_4	73,7	NaOH	75,9
HCl	72,6	KOH	75,7
HBr	72,3	NH_4OH	70,0
HNO_3	71,9		

O comportare asemănătoare au sărurile acestor acizi și baze.

Comportarea soluțiilor de electroliți netensioactivi, sau capilar-inactivi, a fost atribuită structurii speciale a stratului de adsorbție respectiv.

În unele cazuri s-a putut stabili că stratul de adsorbție ar trebui să fie format exclusiv din molecule de apă orientate. Astfel de orientare se mai poate constata și la unele soluții de neelectroliți, netensioactivi. Pe această bază, autorul a calculat indicii de refracție ai soluțiilor de zaharoză, găsind o concordanță foarte bună cu experiența (S. Ț i l e n s c h i, 1962).

Cel mai interesant caz și cel mai important din punct de vedere practic este cazul substanțelor tensioactive, care se adsorb *pozitiv* în stratul superficial (tipul *2* al izotermelor). În acest caz, ecuația lui Gibbs se poate integra într-o primă aproximație, așa cum s-a arătat și în capitolul precedent, considerînd că tensiunea superficială variază liniar cu concentrația, după ecuația :

$$\sigma = \sigma_0 - ac \quad (a = \text{const}). \tag{VII.5}$$

Diferențiind această relație, rezultă :

$$d\sigma = -adc = \frac{\sigma - \sigma_0}{c} dc$$

și înlocuind în ecuația (VI.44), se obține

$$s_M(\sigma - \sigma_0) = \pi s_M = RT \tag{VII.6}$$

sau izoterma straturilor subțiri ideale (VI.45), stabilită și în capitolul precedent ($s_M = 1/\Gamma$).

Ecuația (VII.5) nu este urmată, însă, decît de substanțele slab tensioactive, care nu se adsorb decît foarte puțin în stratul superficial, sau de acelea care urmează tipul de izotermă *3* (soluțiile de electroliți). Aceasta se explică observînd că numai în acest caz, straturile superficiale pot avea o comportare ideală, așa cum cere și ecuația generală (VII.6), dedusă din relația (VII.5).

O soluție mai bună a ecuației Gibbs, valabilă în special la soluțiile concentrate, se obține considerînd în locul ecuației (VII.5), ecuația stabilită experimental de B. A. Ș i ș k o v s k i (1908). Această ecuație, cunoscută și sub numele de ecuația lui Șișkovski, are forma :

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 A \lg (1 + Bc) \tag{VII.7}$$

și a fost verificată într-un număr foarte mare de cazuri. Ecuația (VII.7) se mai cunoaște, de asemenea, și sub forma :

$$\Delta\sigma = A' \lg (1 + Bc) \tag{VII.8}$$

întrucît σ_0, la aceeași temperatură, este o constantă și, deci, $A\sigma_0 = \text{const} = A'$.

Ecuația lui Șișkovski duce, ca și ecuația (VII. 5), la mai multe soluții particulare importante, ale ecuației lui Gibbs. Diferențiind această ecuație, se obține :

$$d\sigma = \frac{A' B}{1 + Bc} dc,$$

de unde rezultă că pentru :

$$c \ll 1 \text{ și deci } Bc + 1 \approx 1,$$

ecuația lui Șișkovski va duce la aceeași soluție (VI.45) a ecuației lui Gibbs, ca și relația (VII.5). În schimb, ecuația (VII.8) permite rezolvarea ecuației lui Gibbs și la concentrații mai mari. Astfel, pentru :

$$c \gg 1 \text{ și } Bc + 1 \approx Bc,$$

ecuația lui Șișkovski duce la prima soluție a ecuației lui Gibbs (VII. 4 b), cu valoarea particulară a constantei :

$$A' = -\Gamma_\infty RT.$$

Cu această valoare a constantei A', înlocuind în ecuația lui Gibbs raportul $d\sigma/dc$, dat de ecuația lui Șișkovski :

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{\Gamma_\infty RT B}{1 + Bc}$$

se obține :

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{\Gamma_\infty RT B}{1 + Bc} = \frac{\Gamma_\infty Bc}{1 + Bc}, \qquad \text{(VII.9)}$$

o nouă izotermă a straturilor de adsorbție care, după cum se va arăta la paragraful următor, se verifică mult mai bine experimental și este una dintre cele mai importante izoterme de adsorbție (izoterma Langmuir).

La o soluție mai generală a ecuației lui Gibbs ajunge, de asemenea, și F r u m k i n, completînd ecuația lui Șișkovski :

$$\Delta\sigma = \frac{RT}{s_\infty} \cdot \ln\left(1 - \frac{s_\infty}{s_M}\right) - K/s_M^2 \qquad \text{(VII.10)}$$

unde s_∞ este valoarea lui s_M pentru $\Gamma = \Gamma_\infty$

Această ecuație, cunoscută sub numele de *ecuația Frumkin*, se verifică mai bine și într-un domeniu de concentrații mai larg decît ecuația lui Șișkovski, deoarece în această ecuație sînt prevăzute și *interacțiunile* moleculelor, care au loc în soluții concentrate.

Se verifică, de asemenea, în același timp, și teoria stratului monomolecular de adsorbție. Abaterile de la ecuația de stare fundamentală (VI.45) sînt aba-

Scanned with OKEN Scanner

teri de la legile amestecurilor ideale. Straturile superficiale care nu urmează acea relație se supun, în schimb, relațiilor straturilor reale de tipul ecuației propuse de *Frumkin* ș.a.

Experimental, această teorie se verifică pe trei căi diferite :

1. Determinînd suprafața specifică moleculară din ecuația de stare a stratului respectiv și confruntînd valoarea respectivă cu valoarea găsită direct prin adsorbție.

2. Determinînd experimental tensiunea superficială și calculînd-o apoi după ecuația Gibbs.

3. Determinînd direct concentrația stratului de adsorbție prin metode speciale, cum este *metoda microtomului* a lui J. W. Mc. Bain, sau metoda trasorilor radioactivi.

În tabela VII.2 sînt prezentate, ca exemplu, determinările directe ale concentrației stratului superficial efectuate prin metoda microtomului (J. W. Mc. Bain și colaboratorii săi, 1936).

TABELA VII.2

Concentrațiile straturilor de adsorbție

A. *Determinare directă prin metoda microtomului*

Substanța adsorbită		*p*-Toluidină		Fenol	Acid *n*-hexanoic	Unitatea de măsură
Concentrația soluției în apă		1,85	1,63	2,18	2,59	$(g/g) \cdot 10^2$
Concentrația stratului de adsorbție	măsurată	6,1	4,6	4,1	5,1	$(g/cm^3) \cdot 10^4$
	calculată	5,2	4,9	4,8	6,5	$(g/cm^3) \cdot 10^4$

B. *Verificarea concentrației straturilor de adsorbție prin alte metode*

Substanța adsorbită	Acid hidrocinamic	Acid lauril-sulfonic
Metoda izotermei filmelor	$8,3 \cdot 10^{-8}$ g/cm²	$5,7 \cdot 10^{-10}$ g/cm²
Metoda determinării tensiunii superficiale	$8,8 \cdot 10^{-8}$ g/cm²	—
Metoda directă	$7,7 \cdot 10^{-8}$ g/cm²	$5,5 \cdot 10^{-10}$ — $5,7 \cdot 10^{-10}$ g/cm²

b. **Regula Traube — Duclaux.** Formarea stratului de adsorbție este legată și de o modificare a structurii acestui strat, pe lîngă schimbarea compoziției sau a concentrației. De aceea, pe lîngă ecuațiile amintite, adsorbția din mediu omogen mai urmează și alte reguli, cum este regula stabilită concomitent de J. Traube și E. Duclaux (1878) asupra variației tensiunii superficiale a substanțelor chimice înrudite.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede și în fig. VII.3, *a*, tensiunea superficială a soluțiilor unor substanțe asemănătoare, cum sînt substanțele organice din serii omologe: acizi, alcooli etc., scade în soluții apoase cu o cantitate constantă și într-o ordine determinată de numărul atomilor de carbon ai fiecărei substanțe din seria respectivă (în fig. VII.3 *a*, acizii grași). Această regularitate se observă nu numai la variația tensiunii superficiale.

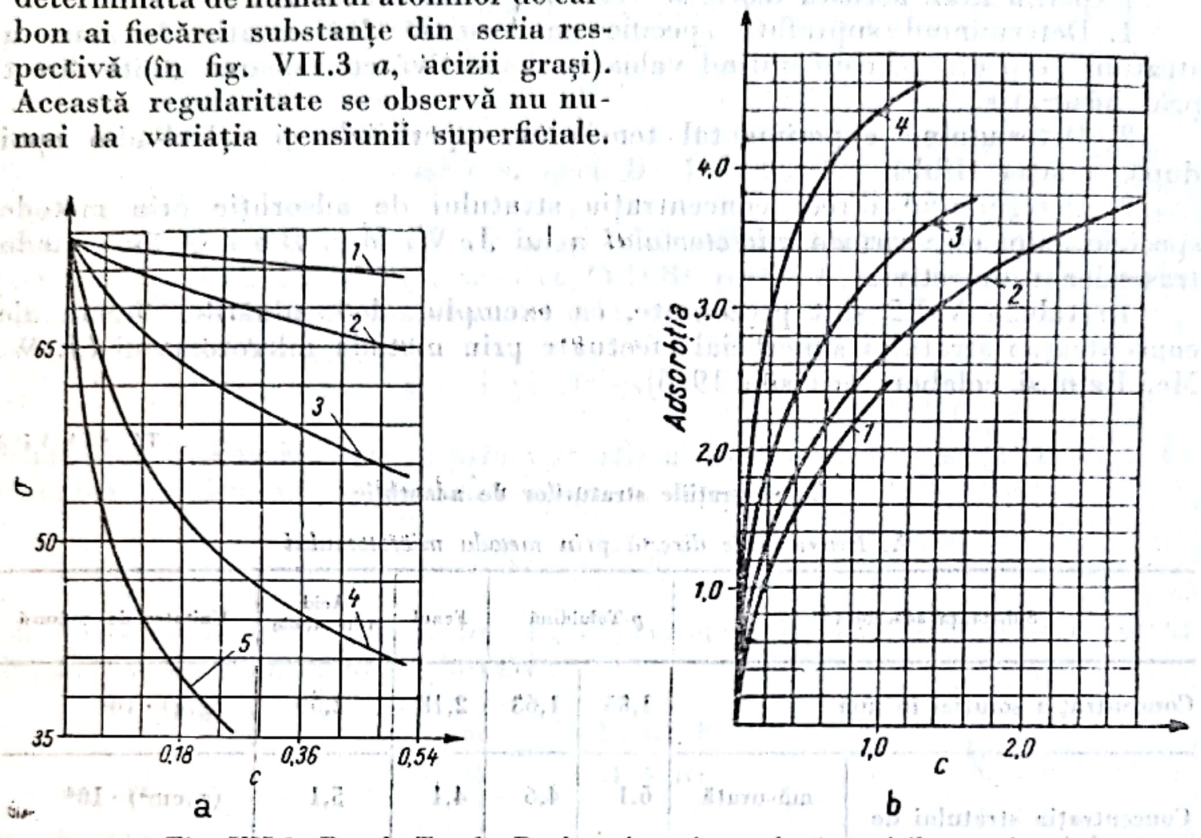


Fig. VII.3. Regula Traube-Duclaux în seria omologă a acizilor grași:
a — la adsorbția în mediu omogen; *b* — adsorbția pe cărbune; *1* — acid formic; *2* — acid acetic; *3* — acid propionic; *4* — acid butiric; *5* — acid izovalerianic.

După cum se vede în aceeași figură (VII. 3, *b*), și adsorbția propriu-zisă din mediu eterogen urmează o regulă asemănătoare, ordinea adsorbției pe un adsorbant dat fiind dependentă tot de numărul atomilor de carbon din molecula fiecărei substanțe, cum și de natura interfeței solid-lichid respective.

Variația tensiunii superficiale cu concentrația se exprimă de obicei prin raportul $d\sigma/dc$ din ecuația lui Gibbs, numit și *activitate capilară* G. Deoarece aceasta crește brusc de la un omolog chimic la altul, regula Traube-Duclaux se formulează astfel: activitatea capilară față de apă crește brusc în seria omologă a acizilor grași normali, în medie de 3,2 ori pentru fiecare grupă CH_2 în plus:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = 3{,}2. \qquad \text{(VII.11)}$$

Regula Traube-Duclaux se aplică, în general, și la alte serii omologe de substanțe organice polare. După cum se vede, însă, și în tabela VII. 3, raportul G_{n+1}/G_n din relația (VII. 11) poate fi, la unele serii, foarte diferit de valoarea 3,2.

Întrucît adsorbția variază invers cu tensiunea superficială, conform ecuației Gibbs, adsorbția din mediu eterogen crește în seriile omologe și într-o ordine care depinde de natura interfeței respective (fig. VII. 3, *b*).

În soluții apoase pe cărbune, adsorbția acizilor grași crește cu numărul atomilor de carbon din moleculă (F r e u n d l i c h, 1878, fig. VII. 3, *b*).

În soluții toluenice, pe același adsorbant, adsorbția descrește cu lungimea catenei, acidul cel mai mult adsorbit fiind acidul acetic. Această comportare verifică faptul că regula Traube-Duclaux este un efect al orientării moleculelor în stratul de adsorbție. Cînd dizolvantul este polar, moleculele se orientează cu grupele polare spre acest dizolvant; adsorbția are loc atunci proporțional cu numărul atomilor de carbon din moleculă și crește cu lungimea catenei. Cînd dizolvantul este nepolar (toluenul), moleculele se orientează invers și adsorbția nu mai crește cu lungimea catenei, ci dimpotrivă scade în aceeași măsură în care crește și atracția dizolvantului. În soluții [1]) suficient de diluate, moleculele se orientează paralel cu suprafața soluției, adsorbția fiind atunci proporțională cu numărul atomilor de carbon.

TABELA VII.3

Regula Traube-Duclaux la seriile omologe

Seria omologă	G_{n+1}/G_n
Acizi grași	3,2
Alcooli	3,2
Esteri	3,2
Amine	11,6
Uretani	1,8

Faptul a fost verificat și prin experiențe ulterioare de către B a r t e l l și F u (1929) care, înlocuind adsorbantul (cărbunele) cu un alt adsorbant mai hidrofil, cum este silicagelul, au constatat că ordinea adsorbției acelorași acizi se poate schimba și din soluție apoasă; aceasta se explică prin faptul că atracția grupelor polare de către suprafața silicagelului este mai puternică și decît aceea a apei.

Verificarea orientării moleculelor stratului de adsorbție constituie unul dintre cele mai mari succese ale teoriei lui Gibbs.

Plecînd de la aceste verificări și de la izoterma mai generală (VII.9), care va fi discutată în paragraful următor, Langmuir a stabilit, totodată, și natura fizico-chimică a forțelor sau „legăturilor" de adsorbție.

Energia de adsorbție W a substanțelor care urmează regula Traube-Duclaux poate fi calculată, după Langmuir, conform ecuației generale:

$$W = W_0 + 625\ n, \qquad \text{(VII.12)}$$

în care W_0 este o constantă caracteristică fiecărei serii omologe și n este numărul de atomi de carbon ai catenei.

La relația (VII.12) se poate ajunge scriind valoarea termodinamică a lucrului izoterm de trecere a unui mol de substanță dizolvată — la concentrația c_n — în stratul de adsorbție de concentrație c_s. Conform Anexei, tabela II. 1 se obține:

$$W_n = RT \ln c_s'/c_n. \qquad \text{(VII.13)}$$

Pentru o valoare a raportului $c_{n+1} : c_n = 3$, variația de energie corespunzătoare trebuie să fie, conform regulii Traube-Duclaux, constantă, adică

$$W_{n+1} - W_n = RT \ln 3 = 640 \text{ cal/mol},$$

de unde se ajunge imediat la relația (VII.12), cu condiție ca stratul de adsorbție să aibă, de asemenea, o grosime d constantă și, deci, și c_s să fie constant (de obicei, $d = 8$ Å).

[1]) Fără adsorbant (adsorbție omogenă).

În tabela VII.4 sînt date valorile constantei W_0, calculate conform relațiilor de mai sus, pentru diferite serii omologe.

Calculul energiei de adsorbție, pe lîngă o nouă verificare cantitativă, a considerațiilor precedente, permite să se pătrundă mai adînc și în natura fenomenului. Relațiile termodinamice aplicate mai sus arată că raportul $G_{n+1} : G_n$,

TABELA VII.4

Constanta W_o a lucrului mecanic de adsorbție în seriile omologe de substanțe organice (kcal/mol)

Alcooli terțiari	Amine primare	Alcooli primari	Esteri	Acizi monobazici	Cetone	Aldehide	Amide	Acizi bibazici dihidroxilici
950	600	575	470	437	295	210	—510	—700

care în considerațiile precedente s-a luat egal cu 3 (conform regulii Traube-Duclaux), va trebui să scadă la temperaturi mai înalte. Activitatea capilară și toate categoriile de adsorbție scad, în general, cu temperatura, așa cum se va arăta și la adsorbția din mediu eterogen.

c. **Izobara și izostera adsorbției.** Termodinamic, variația adsorbției cu temperatura este redată de ecuațiile izobarei și izosterei de adsorbție (variația presiunii cu temperatura la volum adsorbit constant).

Tratarea riguros matematică a variației adsorbției cu temperatura constituie, totuși, o problemă destul de complicată, care nu a fost rezolvată în mod satisfăcător pînă acum. Se obține o primă imagine a mersului adsorbției cu temperatura, dacă se consideră adsorbția ca o schimbare de stare oarecare, care urmează ecuațiile Clapeyron-Clausius [(II.9) din Anexă]. Pe baza condiției termodinamice de echilibru a stării adsorbite cu starea înconjurătoare (gaz) :

$$\mu_o = \mu_g$$

și efectuînd aceleași calcule care se fac și la stabilirea relației (II.9) din Anexă se ajunge, ca și în cazul acestei ecuații, la relația :

$$\Delta V \mathrm{d}p = \Delta S \mathrm{d}T,$$

n care ΔV reprezintă volumul substanței adsorbite. Integrînd această ecuație pentru :

$$V = \frac{RT}{p} \text{ și } \Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

între $V = 0$ și $V = V_1 \left(= \frac{RT}{p}\right)$, se obține relația asemănătoare ecuației peyron-Clausius :

$$-\Delta H_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T},$$

a cărei soluție generală :

$$\ln p = C + \frac{\Delta H_a}{RT} \qquad \text{(VII.14)}$$

reprezintă *ecuația izosterei de adsorbție* (ΔH_a fiind entalpia de adsorbție).

În mod analog se obține pentru $p = \text{const}$:

$$\Delta p \, dV = \Delta S \, dT$$

și

$$\ln a = C' - \frac{\Delta H_a}{RT} \qquad \text{(VII.15)}$$

sau *ecuația izobarei de adsorbție*, analogă ecuației izocorei van't Hoff.

Aspectul general al izosterelor și izobarelor de adsorbție este cel din fig. VII.4.

Relațiile (VII.14) și (VII.15) fiind aproximative, forma curbelor adsorbției reale poate diferi mult de forma prevăzută prin aceste relații.

În special, izobara de adsorbție poate să prezinte cele mai multe anomalii, din cauza energiei de adsorbție care variază foarte mult în cursul adsorbției și la temperaturi diferite. Asupra acestei probleme se va reveni și la paragraful următor la discutarea forțelor și a energiei de adsorbție.

d. **Absorbția omogenă la interfața lichid-lichid. Regula lui Antonov.** Considerînd două lichide nemiscibile care vin în contact, ele se vor concentra reciproc la suprafața lor de separație pînă la formarea celei de-a treia faze: *stratul de adsorbție* cerut de relația generală a echilibrului fazelor [relația (II.37) din Anexă].

Adsorbția are loc și în acest caz dintr-o soluție saturată a fiecăruia din cele două lichide (v. mai jos); din această cauză, în lichidul al doilea, cu care vine în contact primul lichid, stratul de adsorbție respectiv este de asemenea tot un strat omogen, orientat, ca și stratul lichid-gaz; acest caz al adsorbției se poate încadra atunci în aceeași clasă a adsorbției din mediu omogen, ca și adsorbția soluțiilor tratată pînă acum.

Adsorbția la interfața lichid-lichid prezintă o importanță mai mică din punctul de vedere al adsorbției propriu-zise; ea a fost studiată însă mult în legătură cu fenomenele generale de udare și etalare, tratate în cap. VI și în Partea a treia (Cap. X).

La venirea în contact a două lichide nemiscibile, echilibrul se stabilește numai atunci cînd fiecare dintre lichidele considerate a format, prin difuziune, o soluție saturată a unuia în cel de-al doilea lichid. Cum viteza de dizolvare (de difuziune) scade cu concentrația, timpul de formare a soluțiilor saturate respective este de obicei lung și poate ajunge la zile sau săptămîni întregi. Aceasta este, după Antonov, cauza multor determinări și interpretări greșite din literatura de specialitate.

În acest caz, tensiunea superficială dinamică discutată la Cap. VI. A § 1 prezintă o importanță și mai mare.

Aplicînd cazului discutat ecuația fundamentală (VI.44), sub forma adecvată soluțiilor foarte diluate, se obține:

$$\frac{c_1}{RT}\frac{d\sigma_1}{dc_1} = \frac{c_2}{RT}\frac{d\sigma_2}{dc_2},$$

unde c_1 și c_2 sînt concentrațiile de echilibru (solubilități c_{s1} și c_{s2}) ale celor două soluții saturate. Se vede că, și în acest caz, activitatea capilară este invers proporțională cu solubilitatea sau:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{c_{s2}}{c_{s1}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta explică și o regulă a reacțiilor chimice dintre lichide, stabilită de W. Thomson (1888): „echilibrul chimic al reacțiilor se deplasează în sensul în care iau naștere acele substanțe care micșorează cel mai mult energia superficială a sistemului".

După cum se știe, echilibrul de reacție se deplasează întotdeauna conform principiilor termodinamicii, în sensul micșorării potențialului chimic (sau al concentrației), și produsele cu o solubilitate mai mică au o activitate capilară mai mare. Din această cauză, echilibrul se va deplasa totdeauna în sensul formării produselor cu cea mai mare activitate capilară (H. Freundlich).

Energia liberă de echilibru a interfeței lichid-lichid σ_{AB} urmează o regulă stabilită empiric de G. N. Antonov (1907) și cunoscută sub numele de *regula lui Antonov*:

$$\sigma_{AB} = \sigma_{A/B} - \sigma_{B/A}, \qquad \text{(VII.16)}$$

unde $\sigma_{A/B}$ și $\sigma_{B/A}$ sînt, respectiv, tensiunile superficiale ale soluției saturate a lichidului A în B, și invers.

În conformitate cu relația (VII.16), regula lui Antonov se poate formula deci astfel: „tensiunea interfacială a două lichide este egală cu diferența tensiunilor superficiale ale celor două lichide saturate reciproc prin dizolvare".

Totuși, trebuie semnalat că relația (VII.16) vine în contradicție cu ecuațiile fundamentale ale termodinamicii suprafețelor.

În adevăr, dacă relația (VII.16) ar fi riguros exactă, atunci mărimea:

$$E_{et} = E_{A/B} - E_{B/A} - E_{AB},$$

definită prin ecuația (VI.18), ar trebui să fie întotdeauna zero și lichidele nu s-ar împrăștia niciodată unul pe altul, după legile etalării (Harkins).

De aceea, calculul exact al energiei interfaciale E_{AB} trebuie făcut după alte ecuații mai exacte (Good ș.a.), relația (VII.16) folosindu-se numai pentru calcule aproximative sau evaluări — deși, după determinările lui W. C. Reynolds (1921), regula lui Antonov se verifică destul de bine pentru majoritatea lichidelor (v. tabela VII.5).

TABELA VII.5

Verificarea regulii lui Antonov

Sistemul	H_2O—C_6H_6	H_2O—$(C_2H_5)_2O$	H_2O—$C_3H_5NH_2$	H_2O—$C_6H_5NO_2$	H_2O—$CHCl_3$
$T°$, K	292	291	299	291	291
$\sigma_{A/B}$	63,2	28,1	46,4	67,9	59,8
$\sigma_{B/A}$	28,8	17,5	42,2	43,2	26,4
$\sigma_{AB\,calc.}$	34,4	10,6	4,2	24,7	33,4
$\sigma_{AB\,exp.}$	34,4	10,6	4,8	24,7	33,3

Regula lui Antonov este valabilă, de asemenea, și în sistemele cu trei componente, cum și la variația tensiunii interfaciale cu temperatura. Prin creșterea temperaturii se constată experimental că egalizarea celor două tensiuni ($\sigma_{A/B}$ și $\sigma_{B/A}$) are loc mult înaintea atingerii punctului critic de dizolvare, cînd σ_{AB} este totdeauna zero, din cauza scăderii foarte rapide a tensiunii interfaciale.

§ 3. ADSORBȚIA DIN MEDIU ETEROGEN (I) ADSORBȚIA SOLID-GAZ

a. **Caracteristicile adsorbției gazelor.** Adsorbția gazelor și a vaporilor pe adsorbanți solizi — adsorbția solid-gaz — implică introducerea unor caracteristici noi ale adsorbției, specifice acestei categorii de adsorbție.

Suprafața solidelor adsorbante este formată, în principiu, din particule ale rețelelor cristaline, locurile preferate ale adsorbției fiind fețele, muchiile și colțurile cristalelor (v. fig. VI.5). Aceste locuri au o energie diferită de energia moleculară medie a particulelor din masa corpului respectiv, în general mult mai mare decît energia superficială a lichidelor (v. Cap. VI). Totodată, adsorbția gazelor mai depinde și de modul cum este efectuată. Afară de adsorbția simplă, care are loc la introducerea unui adsorbant în atmosfera gazului sau a vaporilor respectivi, adsorbția gazelor se mai efectuează și antrenînd gazul sau vaporii printr-o coloană de adsorbant. Acest fel de adsorbție a fost numit *adsorbție dinamică*, spre deosebire de adsorbția simplă, care este o *adsorbție statică*.

Adsorbția dinamică depinde, evident, și de condițiile în care sînt antrenate gazele (vaporii) prin adsorbanții respectivi, cum și de caracteristicile *reologice* ale coloanei de adsorbant: lungime, secțiune, granulozitate, porozitate etc.

Întrucît adsorbția dinamică poate fi totală față de punctul de ieșire a amestecului sau a gazului respectiv, ea se mai definește, de asemenea, și prin mărimile numite *capacitate* sau *timp de rezistență* („Bruchpunkt") și *capacitate de retenție* sau *retentivitate*. De asemenea, prezintă importanță și modul în care se comportă sistemul în procesul invers adsorbției, desorbția. Adsorbția gazelor poate fi reversibilă (față de desorbție) sau ireversibilă.

De cele mai multe ori, adsorbția este numai parțial reversibilă. Cantitatea de substanță adsorbită ireversibil a fost numită *capacitate de retenție*. Cînd aceasta este nulă, adsorbția este foarte probabil numai fizică, constînd într-o condensare simplă sau *capilară*.

Cînd capacitatea de retenție este foarte mare sau de 100% adsorbția este mai intimă, fiind datorită unor legături chimice de adsorbție (chemosorbție).

Viteza de adsorbție din mediu eterogen se poate determina direct măsurînd timpul de adsorbție și este cuprinsă între 10^{-14} și 10^{-7} s. Ea se mai exprimă, uneori, și printr-o altă mărime, numită *coeficient de acomodare*. Coeficientul de acomodare α are valoarea:

$$\alpha = \frac{T_2' - T_1}{T_2 - T_1}, \qquad \text{(VII.17)}$$

unde T_1, T_2, T_2' reprezintă, respectiv, temperatura inițială a gazului adsorbit, temperatura suprafeței adsorbantului și temperatura moleculelor reflectate (desorbite).

Cînd $\alpha = 0$, moleculele gazului nu sînt reținute de loc pe suprafața adsorbantului ($\Gamma = 0$) și fenomenul constă numai într-o difuziune simplă, sau dizolvare. Existența unei valori finite a coeficientului α dovedește că pe suprafața adsorbantului s-a format un film de adsorbție care afectează și transferul de căldură dintre cele două corpuri (suprafață și adsorbat). Coeficientul de acomodare este totdeauna subunitar și cu atît mai mare cu cît suprafața adsorbantului este ocupată mai mult.

Astfel, la adsorbția heliului pe un fir de wolfram înroșit determinarea efectuîndu-se la temperatura camerei, α poate să varieze de la 0,30 (pentru suprafața ocupată) pînă la 0,06 în cazul suprafeței curate (degazată în prealabil).

În tabela VII.6 sînt prezentate valorile coeficientului de adsorbție Γ, ale timpului de adsorbție τ, coeficientului de acomodare α și căldurile de adsorbție Q, corespunzătoare diferitelor clase de adsorbție. O asemenea tabelă se denumește, de obicei, *spectrul adsorbției*.

TABELA VII.6

Spectrul adsorbției

Caracteristicile adsorbției	Difuziune	Adsorbție fizică	Adsorbție chimică	Unitatea de măsură
Γ	0	$10^{-12} — 10^{-8}$	—	mol/cm^2
τ	$10^{-13} — 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12} — 4 \cdot 10^{-7}$	$10^2 — 10^7$	s
α	0	1	<1	—
Q	0,1—1,5	3,5 — 9,0	20—40	kcal/mol

Adsorbția dintr-un mediu eterogen fiind un fenomen mai complex decît adsorbția dintr-un mediu omogen se caracterizează atît prin izoterma de adsorbție, cît și prin *izobara* și *izostera de absorbție*, care au aspectul general din fig. VII.4.

Izotermele de adsorbție permit să se deosebească, după forma lor geometrică, diferitele categorii de adsorbție și structura interfeței sau așa-numitele tipuri de adsorbanți (M. M. Dubinin) (fig. VII.5).

Izobara de adsorbție poate avea un mers uniform ca în fig. VII.4, *a* sau poate prezenta extreme (v. fig. VII.38). În cel de-al doilea caz, izobara trece totdeauna printr-un minim și se poate descompune în două curbe diferite, corespunzătoare, respectiv, adsorbției fizice și chimice (chemosorbției).

Un aspect deosebit prezintă, de asemenea, și reprezentările grafice ale adsorbției dinamice efectuate în coloană sau „pat" de adsorbant, deschis.

În fig. VII.6 se prezintă un exemplu de izoterme de adsorbție dinamică, în trei straturi de adsorbat consecutive (determinările autorului, v. bibliografia). Concentrația adsorbatului care intră în adsorbant la aceste reprezentări este

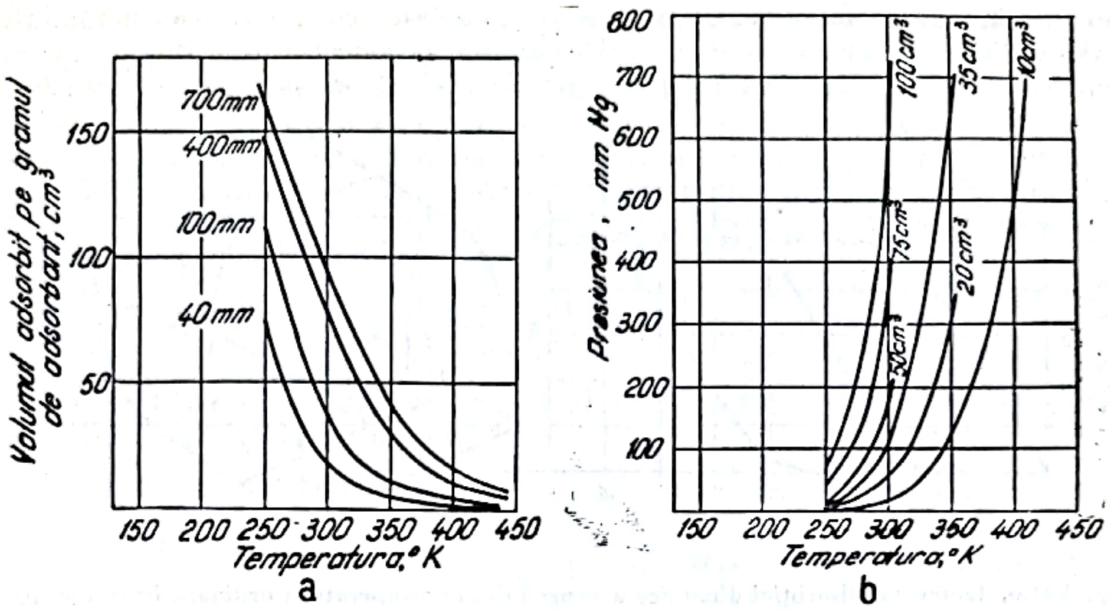


Fig. VII.4. Izobarele (*a*) și izosterele (*b*) de adsorbție ale amoniacului pe cărbune activ (Brunauer)

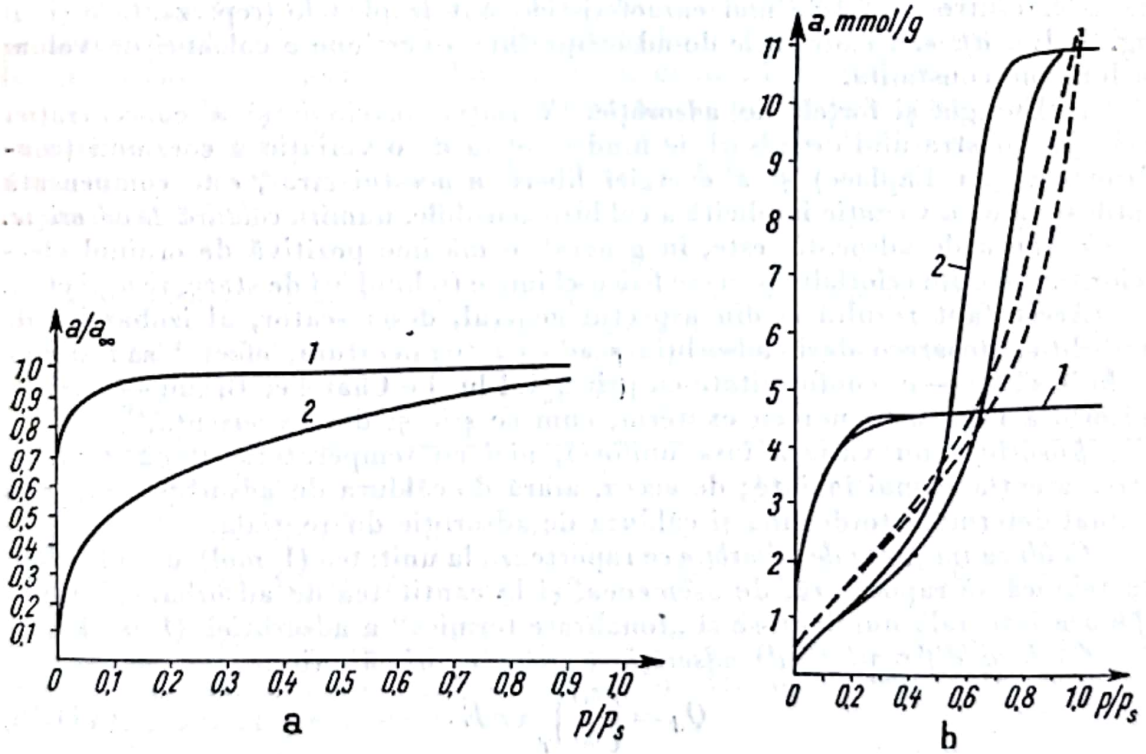


Fig. VII.5. Izotermele de absorbție ale benzenului pe cărbune activ (*a*) și pe silicagel (*b*) la 20°C, cu tip structural diferit :

1 — cu pori fini; *2* — cu pori mari.

constantă, dar se micșorează treptat pe parcursul coloanei și adsorbția globală variază, atunci, ca și în cazul schimbării concentrației după o curbă cum este cea reprezentată în plan, în fig. VII.6, *a*, și în fig. VII.6, *b*, în

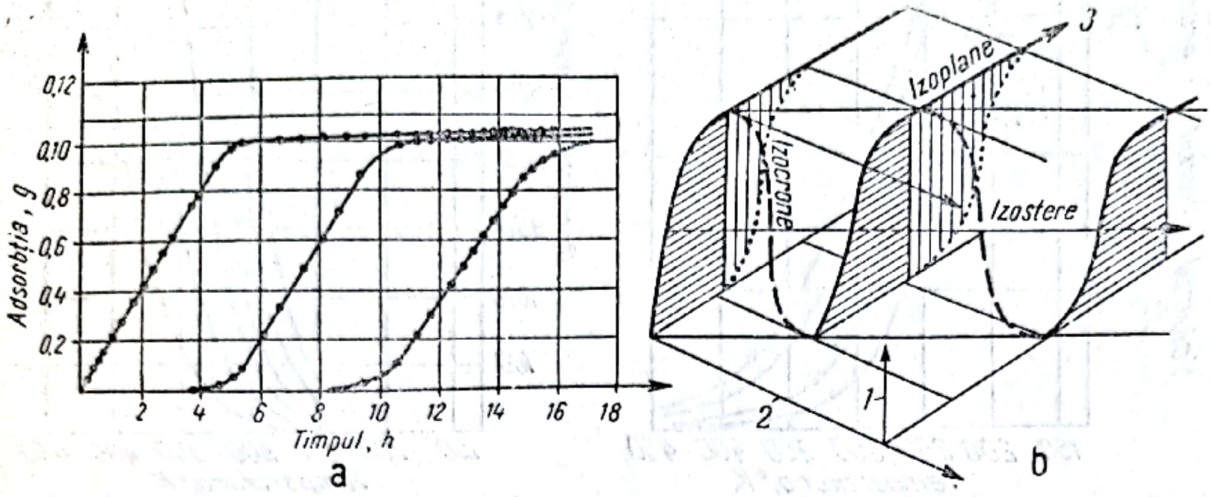


Fig. VII.6. Izoterma adsorbției dinamice a benzenului la temperatura ordinară în trei straturi de cărbune activ egale, succesive :

a — reprezentare în plan (izoplane); *b* — reprezentare în spațiu, în funcție de trei parametrii: adsorbția (axa verticală *1*, lungimea coloanei *2*, și timpul de trecere a adsorbantului *3*.

spațiu. Se pot obține, astfel, patru feluri de izoterme principale, numite, respectiv (E. W i c k e, 1940) : *izobare*, *izostere*, *izocrone* și *izoplane* de adsorbție dinamică, dintre care cele mai caracteristice sînt izoplanele (reprezentate și în fig. VII.6, *a*), sau izotermele de adsorbție într-o porțiune a coloanei de volum și lungime constantă.

b. **Energia și forțele de adsorbție.** Variația presiunii și a concentrației moleculelor stratului de adsorbție fiind însoțită de o variație a coeziunii (conform ecuației Laplace) și a energiei libere a acestui strat, este compensată totdeauna de o variație implicită a căldurii sensibile, numită *căldură de adsorbție*.

Căldura de adsorbție este, în general, o mărime pozitivă de ordinul efectelor termice ale celorlalte procese fizico-chimice (schimbări de stare, reacții etc.).

Acest fapt rezultă și din aspectul general, descrescător, al izobarelor de adsorbție, deoarece dacă adsorbția scade cu temperatura, efectul său termic trebuie să fie — în conformitate cu principiul lui Le Chatelier-Braun — pozitiv, adsorbția fiind un fenomen exoterm, cum se știe și din experiență.

Adsorbția nu variază însă uniform, nici cu temperatura, după cum s-a atras atenția și mai înainte; de aceea, afară de căldura de adsorbție integrală se mai determină totdeauna și căldura de adsorbție diferențială.

Căldura integrală de adsorbție se raportează la unitatea (1 mol) de adsorbat. În tehnică se raportează, de asemenea, și la cantitatea de adsorbant, această căldură integrală numindu-se și „tonalitate termică“ a adsorbției (E u c k e n).

Căldura diferențială de adsorbție (Q_d) se exprimă prin :

$$Q_d = \left(\frac{\partial Q}{\partial a}\right)_T = \overline{E}. \qquad \text{(VII.18)}$$

Ea reprezintă, deci, căldura parțial molară, sau : căldura degajată (Q) la adsorbția unei cantități de adsorbat foarte mici în raport cu cantitatea totală adsorbită (a).

În conformitate cu aceste definiții, căldura diferențială de adsorbție nu se poate determina, însă, experimental, decît cu o aproximație, care depinde de cantitatea de adsorbat la care se raportează.

De aceea, după G u g g e n h e i m, căldura diferențială de adsorbție se mai definește și astfel: diferența (sau excesul) dintre căldura degajată la adsorbție unei cantități de adsorbat a_s, adsorbit pe unitatea de adsorbant, și căldura degajată la aceeași variație a presiunii adsorbatului, în absența adsorbantului, sau:

$$\Delta Q_d = \left(\frac{\partial Q_s}{\partial a_s}\right)_T - \left(\frac{\partial Q_g}{\partial a_s}\right)_T \qquad \text{(VII.19)}$$

unde Q_s și Q_g reprezintă, respectiv, căldura degajată în stratul de adsorbție și în stare de gaz (fără adsorbant).

Căldura integrală va fi atunci:

$$[Q]_{int} = \frac{1}{a_s}\int_0^{a_s} \Delta Q_g \, da_s. \qquad \text{(VII.20)}$$

Termodinamic, ΔQ_d se poate calcula după ecuația Gibbs-Helmholz:

$$F - H = \Delta Q_d = T\frac{dF}{dT} = RT^2\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_{a_s} \text{ [1)]} \qquad \text{(VII.21)}$$

Căldura integrală de adsorbție (degajată la adsorbția unui mol de adsorbat pe adsorbantul pur) variază în limite foarte largi, de la cîteva sute de calorii la cîteva sute de kilocalorii, după tipul și condițiile adsorbției.

Căldura de adsorbție a gazelor diferă foarte puțin de a vaporilor și este, în general, de același ordin de mărime cu căldura de dizolvare, de amestec sau de condensare (v. tabelele VII.7 și VII.8) cu excepția căldurii de chemosorbție (v. § 6).

TABELA VII.7

Căldura integrală de adsorbție a vaporilor (kcal/mol) și căldura latentă de condensare la °C corespunzătoare

	C_2H_5Cl	CS_2	CH_3OH	C_2H_5Br	C_2H_5J	$CHCl_3$	$HCO_2C_2H_5$	C_6H_6	C_2H_5OH	CCl_4	$(C_2H_5)_2O$	H_2O
$[Q]_{int}$	12	12,5	13,1	13,9	14,0	14,5	14,5	14,7	15,0	15,3	15,5	10
Q_{lat}	6,22	6,83	9,33	6,85	7,8	8,8	8,38	7,81	10,65	8,0	6,9	10

Energiile de adsorbție fiind de același ordin de mărime cu energiile de legătură ale forțelor intermoleculare London-van der Waals sînt, în general, de aceeași natură electrică cu acestea.

[1)] Căldura diferențială de adsorbție izotermă diferă de această valoare cu RT, valoarea de mai sus fiind, de fapt, căldura diferențială de adsorbție la volum constant (izosteră); în practică, aceste diferențe se neglijează.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA VII.8

Călduri diferențiale de adsorbție, la adsorbția citorva gaze și vapori pe cărbune activ

Gazul sau vaporii	CO_2			CH_3OH		N_2		H_2O
V_a (cm³)	0—2	11—22	43—50	0—22	75—127	0—3	8—13	0—20
$\Delta Q_{d_{exp}}$ (cal/cm³)	0,36	0,29	0,29	0,62	0,53	0,20	0,20	0,47
$\Delta Q_{d_{calc}}$ (cal/cm³)	0,35	0,31	0,29	0,61	0,52	0,20	0,21	0,38

Totuși, forțele de legătură ale adsorbției care determină energiile respective pot fi de natură foarte diferită, ca și suprafața solidelor care le determină.

Suprafața cristalelor exercită asupra lichidelor și gazelor cu care vin în contact efecte vizibile, uneori chiar macroscopic. Astfel sînt efectele de orientare a cristalizării (de ex. cristalizarea NH_4J pe cristalele de mică și de sticlă, care se produce chiar prin intermediul unui strat de acetil-celuloză sau cauciuc de 1 000 Å), efectul pe care-l produce adsorbția alcoolului pe galenă în prezența acidului oleic, capabil să rupă cu explozie cristalele de galenă la dezlocuire (desorbția acidului oleic) etc.

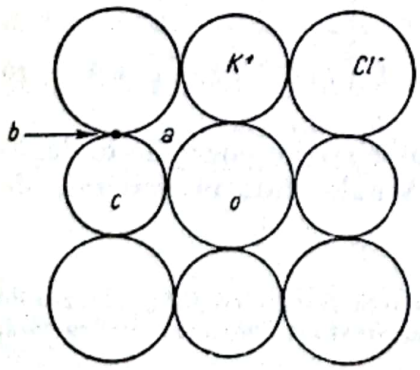
Suprafața solidelor poate fi de mai multe categorii, după mărimea și forma ei geometrică : externă (sau de ordinul I) și internă (sau de ordinele II și III, după mărimea porilor), și după natura forțelor pe care le determină. După acest criteriu, suprafețele se pot împărți, ca și legăturile chimice și rețelele, în :

— suprafețe nepolare S_1 (cum este suprafața parafinei, a cărbunelui, a sulfului etc.);

— suprafețe polare S_2 (cristale ionice);

— suprafețe metalice S_3.

Potrivit acestei clasificări a suprafețelor, forțele de adsorbție se pot clasifica și ele în forțe (legături) electrovalente, covalente, van der Waals-London. Ele pot diferi, însă, la unul și același cristal, după locul considerat, cum s-a menționat și mai înainte. Iată, de exemplu, modul în care variază energia de adsorbție a argonului pe cristale de KCl, după cele patru poziții principale pe care le pot ocupa atomii de argon pe suprafața respectivă (fig. VII.7).



Poziția argonului pe suprafață (fig. VII.7)	Energia de adsorbție (kcal/mol)
a	1,59
b	1,31
c	1,45
d	1,27

Fig. VII.7. Patru puncte cu energii de absorbție diferite. pe o rețea cristalină de KCl.

Cunoscînd natura forțelor unei suprafețe de adsorbție date, ele se pot determina cantitativ prin anumite ipoteze simplificatoare și apoi, prin integrare, se află și energiile de adsorbție corespunzătoare.

Cele mai multe dificultăți ale acestui calcul sînt la stabilirea formei geometrice a suprafeței și a distanțelor dintre particulele adsorbatului și suprafață. Sînt, de asemenea, foarte greu de calculat, și trebuie neglijate mai totdeauna, forțele continue de repulsie pe care le exercită suprafața, ca și o particulă chimică.

Energiile de adsorbție se calculează astăzi prin însumarea energiilor de interacțiune ale diferitelor tipuri de particule chimice (atomi, ioni, molecule etc.) cu cele trei feluri de suprafețe S_1, S_2, S_3 menționate anterior. În acest scop, energiile de interacțiune respective sînt întabelate și calculul se rezumă la însumarea termenilor întabelați, pentru fiecare caz în parte.

c. **Adsorbanții și caracteristicile adsorbanților.** Adsorbția are loc, în general, pe suprafața tuturor corpurilor solide. Corpurile solide care au o capacitate de adsorbție mai mare au fost numite *adsorbanți* sau *sorbanți*.

În tabela VII.9 se prezintă variația coeficientului de adsorbție al unui adsorbant (cărbune activ) cu natura adsorbatului.

O substanță adsorbită, în general, de toți adsorbanții, este apa. Apa îndeplinește trei condiții principale, necesare fiecărui adsorbat pentru a fi bine adsorbit: 1) este formată din molecule mici; 2) este puternic dipolară; 3) are temperatură de fierbere înaltă.

TABELA VII.9

Coeficienții de saturație ai adsorbției gazelor și vaporilor pe cărbune activ

Adsorbatul	H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2	H_2S	NH_3	Cl_2	SO_2	$COCl_2$
p.f., °C	—252	—195	—190	—	—78	—	—	—33,7	—	+8,2
a_∞, cm^3/g	4,7	8,0	9,3	16,2	47,6	98,9	180,9	234,6	379,7	440

Totuși, unii adsorbanți, numiți *hidrofili*, cum este silicagelul, adsorb mai bine apa decît alți adsorbanți, numiți *hidrofobi*, cum este cărbunele amorf.

Adsorbanții se caracterizează prin proprietățile lor fizico-chimice și prin proprietățile coloidale, dintre care cele mai importante sînt: granulozitatea, porozitatea, suprafața specifică, coeficientul de adsorbție, capacitatea de retenție, coeficientul de umflare și stabilitatea.

Metodele de determinare experimentală a acestor caracteristici se descriu la proprietățile respective (v. Cap. II și Partea a treia). Pentru caracterizarea principalilor adsorbanți: cărbunele activ, cărbunele animal, silicagelul, oxidul de aluminiu și schimbătorii de ioni, standardele prevăd un număr foarte mare de măsurări, în special tehnice. M a n t e l l enumeră, în acest sens, 39 de încercări deosebite, dintre care cele mai importante sînt: analiza chimică (*p*H, reziduu de ardere etc.), densitatea, granulozitatea, adsorbția apei, adsorbția CCl_4, retentivitatea CCl_4, suprafața specifică, temperatura de regenerare și viteza de încărcare (adsorbție).

Scanned with OKEN Scanner

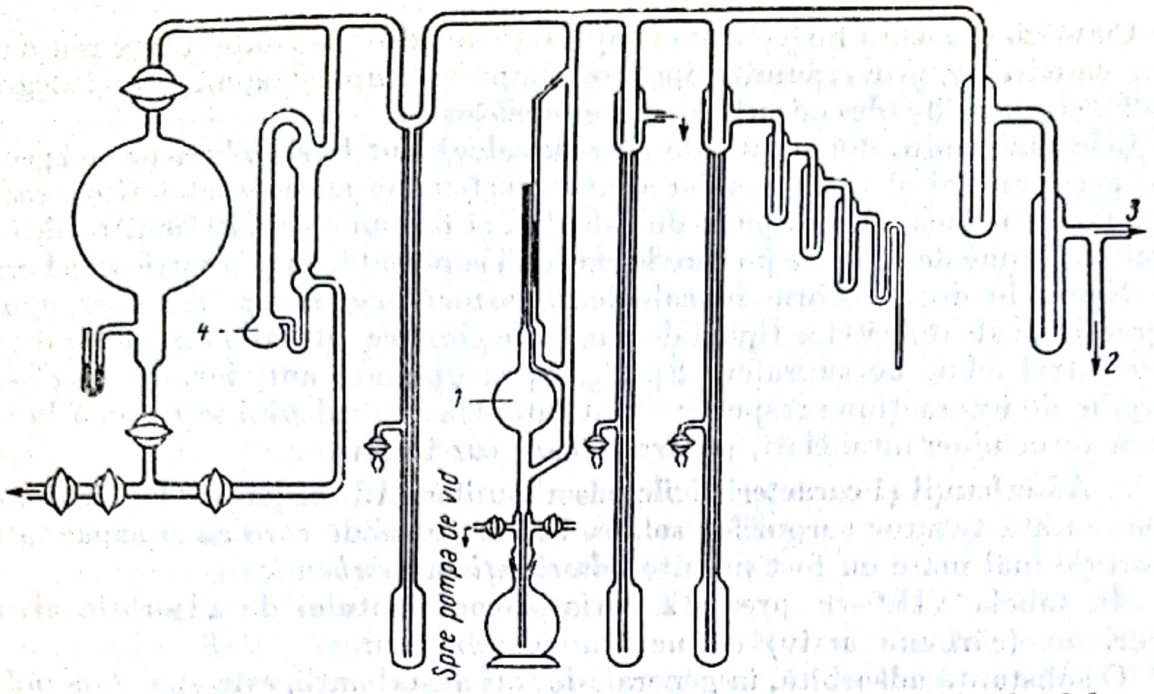


Fig. VII.8. Schema unei instalații de vid înaintat pentru adsorbție și locul de montare a celor trei manometre :
1 — Mc. Leod; *2* — Pirani; *3* — manometru de ionizare; *4* — vasul cu adsorbant.

d. **Măsurarea experimentală a caracteristicilor adsorbției.** Coeficientul de adsorbție al gazelor și vaporilor se determină experimental prin metode speciale, bazate pe tehnica vidului și a temperaturilor joase la care adsorbția primului strat decurge nemijlocit. Pentru măsurarea experimentală a adsorbției se folosesc două feluri de metode experimentale principale :

— metode volumetrice și

— metode gravimetrice.

În fig. VII.8. se reprezintă o linie de vid modernă, pentru efectuarea determinărilor de adsorbție a gazelor prin măsurări de volum, de presiune și de temperatură.

Un aparat cunoscut de măsură gravimetrică a adsorbției este „balanța de adsorbție" Mc Bain-Bakr, bazată pe extensiunea unui arc de fir de cuarț.

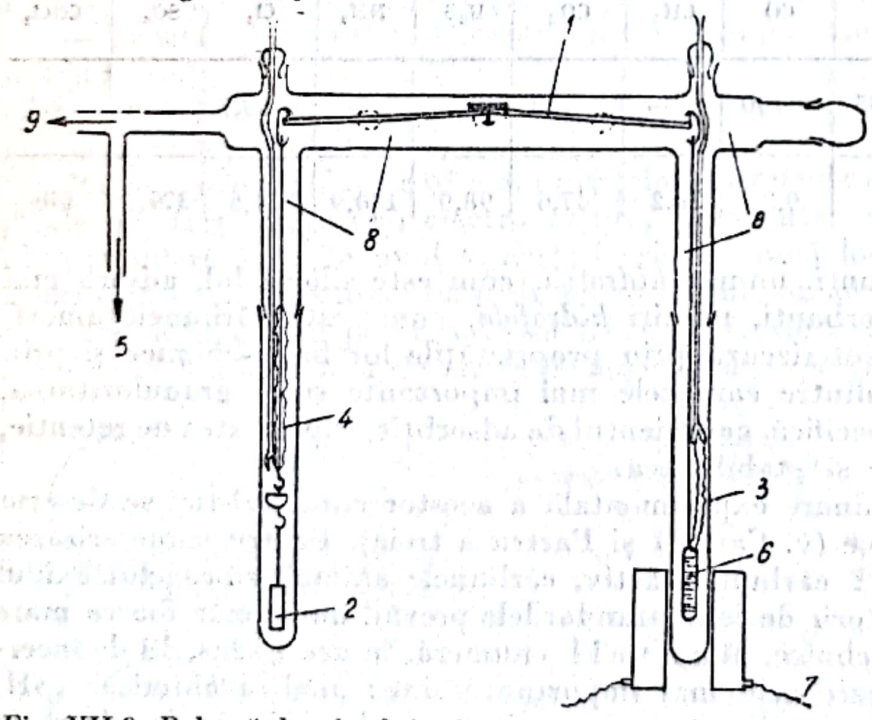


Fig. VII.9. Balanță de adsorbție electromagnetică (Gregg, 1955) :
— brațul balanței; *2* — vas cu adsorbant; *3*—arc; *4*—arc de amortizare; *5* — la manometru; *6*—înfășurare interioară; *7*—înfășurarea exterioară a electromagnetului; *8* — spațiu mort; *9* — spre ventilul de reglare.

În fig. VII.9 este reprezentată o balanță de adsorbție electromagnetică, mai modernă. Principiul și modul de funcționare al acestor balanțe este același ca și al balanțelor simple de mare precizie. Presiunile mici la care se efectuează măsurările de adsorbție se determină, după domeniul respectiv, cu trei feluri de aparate de măsură :

— manometre cu mercur de tipul manometrului Mc Leod, pentru presiuni de 10^{-1} — 10^{-3} torr (vid preliminar);

— manometre conductometrice, de tipul manometrului Pirani, pentru presiuni de 10^{-3} la 10^{-6} torr (vid simplu) și

— manometre de ionizare, pentru vidul înaintat cuprins între 10^{-6}—10^{-13} torr. Manipularea și modul de funcționare al acestor aparate sînt cunoscute din lucrările de specialitate și din tehnica vidului înaintat.

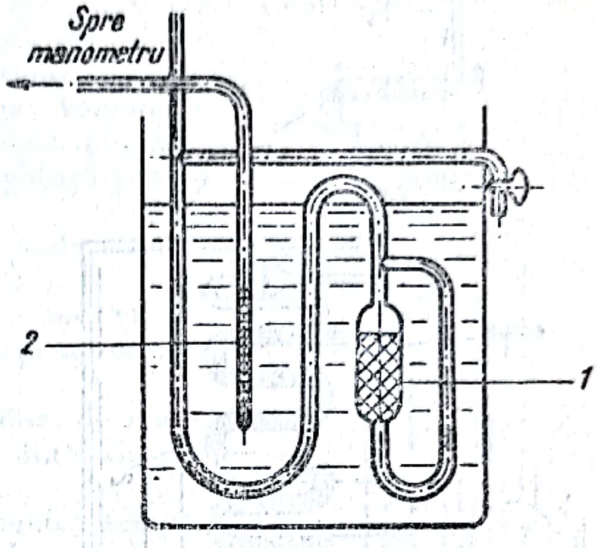


Fig. VII.10. Termometru tensimetric :
1 — vas de adsorbție; *2* — termometru tensiometric.

Deoarece presiunile pot fi determinate cu o exactitate mai mare decît temperaturile, acestea se măsoară uneori tot pe baza măsurărilor de presiune a vaporilor saturanți. În fig. VII. 10 este reprezentat un astfel de termometru tensimetric utilizat în măsurările moderne ale adsorbției.

În fig. VII. 11 este reprezentată o instalație specială de măsurare a tensiunilor foarte mici de vapori, bazată pe principiul antrenării și pe adsorbție, care a fost folosită de D. Rădulescu și de autor la măsurarea echilibrului de adsorbție al vaporilor și a diametrelor moleculare de „împachetare“ (1935).

Cu această metodă originală s-au efectuat măsurări ale tensiunii vaporilor saturanți pînă la 10^{-5} torr, controlîndu-se cele mai precise măsurări de presiune anterioare (F. Rădulescu și colab., 1938).

Măsurarea *timpului* și a *vitezei* de adsorbție este una dintre cele mai dificile măsurări experimentale ale adsorbției. Timpul de adsorbție avînd valori foarte mici (v. tabela VII. 6) se măsoară cu aparate foarte sensibile, cum este aparatul cu disc rotitor (adsorbometru de rotație), realizat de Holst și Clausing (1928), a cărui schemă este reprezentată în fig. VII.12.

Viteza (timpul) de adsorbție se determină cu acest aparat după viteza de rotație a discului adsorbant *1* spre care sînt antrenați vaporii adsorbatului. Cantitatea de adsorbat rămasă pe disc crește cu perioada de rotație a discului și este măsurată prin adsorbție pe blocul *2*.

Într-o metodă mai precisă de determinare a vitezei de adsorbție se măsoară viteza de trecere a gazelor rarefiate printr-un tub cu o secțiune mai mică decît drumul liber mijlociu al gazului studiat. În acest caz, mișcarea gazului constă numai în ciocniri succesive de pereții tubului și viteza lui de trecere se micșorează proporțional cu timpul cît este reținut prin adsorbție. Clausing a stabilit astfel,

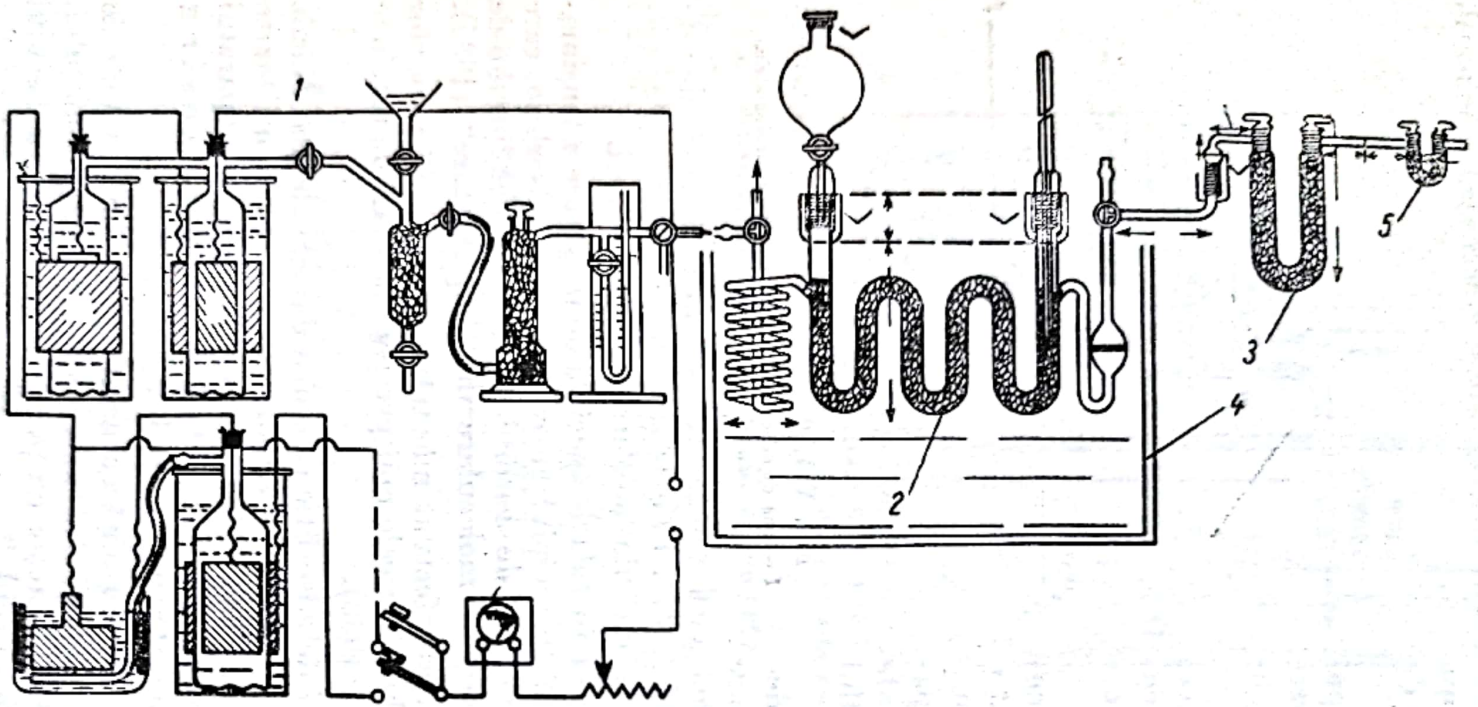


Fig. VII.11. Instalaţie pentru măsurarea tensiunilor mici de vapori, bazată pe adsorbţia dinamică.

1 — generatorul gazului de antrenare (H_2 electrolitic); *2* — vas de desorbţie a vaporilor studiaţi; *3* — vas de culegere a vaporilor prin adsorbţie; *4* — termostat; *5* — vas de siguranţă.

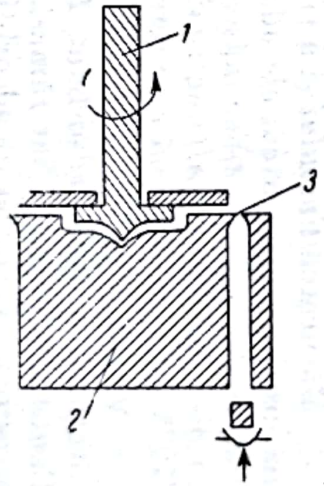


Fig. VII.12. Aparat pentru măsurarea timpului de adsorbţie :

1 — disc rotitor adsorbant (fierbinte); *2* — bloc rece pentru culegerea vaporilor antrenaţi prin rotirea discului; *3* — orificiu de pătrundere a vaporilor în interiorul dispozitivului.

Scanned with OKEN Scanner

prin această metodă, un *timp de adsorbție* τ al argonului pe sticlă, la 90°K, de $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ s.

Căldura de adsorbție fiind o mărime care variază între limite foarte largi, se măsoară prin metode diferite, după felul și scopul adsorbției. Pentru măsurările precise se preferă calorimetrul izoterm, cum este calorimetrul cu gheață Bunsen, în locul calorimetrelor adiabatice obișnuite (fig. VII.13). În acest calorimetru, cantitatea de căldură se măsoară după variația volumului mercurului din capilara laterală a aparatului, care se află în contact cu amestecul de gheață și apă (spațiul dintre *3* și *4*).

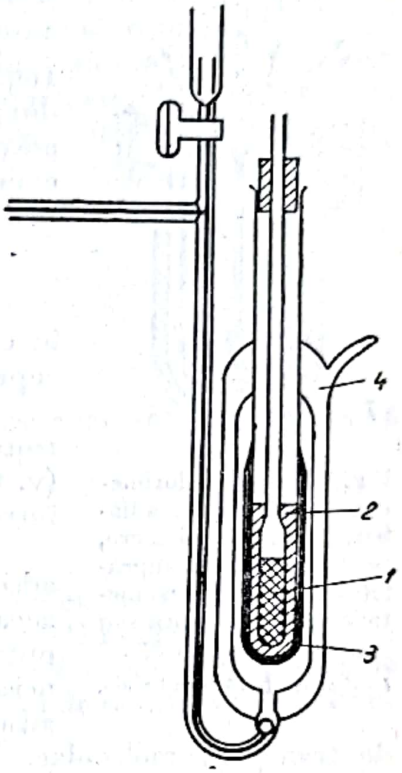


Fig. VII.13. Calorimetru izoterm Bunsen, cu gheață :
1 — vas de adsorbție; *2* — vas cu mercur; *3* — strat de gheață; *4* — manta de vid.

Căldura integrală de adsorbție se poate măsura în general prin trei metode deosebite :

— măsurînd direct, calorimetric, căldura degajată la adsorbția totală pe suprafața adsorbantului pur;

— măsurînd tot calorimetric căldura de imersie în adsorbatul lichid și scăzînd din valoarea aflată căldura latentă respectivă, sau

— măsurînd adsorbția la mai multe temperaturi și calculînd căldura de adsorbție conform relațiilor (VII.18) — (VII.21).

În acest ultim caz, se va ține seamă, așa cum s-a menționat și la stabilirea acestor relații, că în valoarea reală a căldurii măsurate ΔH intră, de asemenea, și căldura corespunzătoare lucrului de comprimare a aceluiași adsorbat în starea de gaz ΔH_g și în starea de strat bidimensional, conform relației :

$$\Delta H = \Delta H_g - \Delta H_s - \frac{\pi}{\Gamma} = RT^2 \left(\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}\right)_{T_1}$$

(cu aceleași notații), în care numai ΔH_s reprezintă căldura de adsorbție propriu-zisă, care trebuie măsurată.

Căldura diferențială de adsorbție poate fi măsurată de asemenea pe trei căi diferite :

— măsurînd direct, calorimetric, căldura de adsorbție pentru cantități de adsorbat foarte mici;

— măsurînd calorimetric căldura integrală și calculînd grafic diferențiala respectivă sau

— măsurînd adsorbția la mai multe temperaturi și calculînd apoi căldura diferențială după aceleași relații (VII.18) — (VII.21), ca și în cazul căldurii integrale.

În efectuarea măsurătorilor experimentale a căldurilor de adsorbție trebuie ca, pe lîngă o foarte minuțioasă izolare termică a instalației, tem-

peraturile respective să fie măsurate cu precizie foarte mare. De aceea, în calorimetrele moderne de adsorbție, termometrele sînt înlocuite totdeauna cu termistoare (v. fig. VII.14).

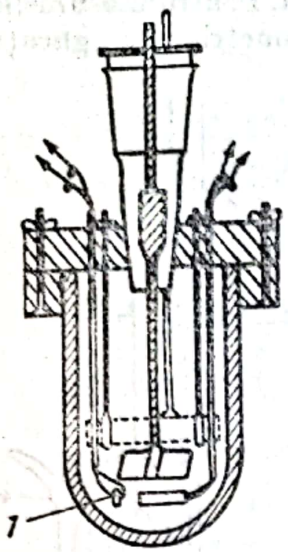


Fig. VII.14. Calorimetru de adsorbție, adiabatic, cu termistoare, pentru măsurarea suprafeței specifice prin metoda termodinamică sau „metoda absolută" :

1 — baterie de 16 termistoare.

§ 4. IZOTERMA ADSORBȚIEI GAZELOR ȘI TEORIILE ADSORBȚIEI

a. Izoterma straturilor monomoleculare de adsorbție. Dependența adsorbției gazelor de un număr foarte mare de parametri a frînat mult studiul teoretic al acestei adsorbții. Mult timp fenomenul adsorbției gazelor s-a exprimat numai printr-o izotermă empirică, cunoscută mai bine sub numele de *izoterma lui Freundlich* :

$$a = \text{const.}\, p^{1/n} \qquad \text{(VII.22)}$$

în care exponentul $1/n$ este de obicei subunitar, fiind cuprins în majoritatea cazurilor între 0,3 și 0,4.

Curba care reprezintă această izotermă are forma izotermelor de adsorbție cunoscute și din experiență (v. fig. VII.5), ecuația (VII.22) redînd bine fenomenul într-un interval de presiuni (concentrații) mijlociu.

Ecuația (VII.22) nu prevede, însă, nici saturația adsorbției și nici adsorbția totală (ireversibilă). Din această cauză, adsorbția din mediu eterogen nu a putut fi lămurită pînă la stabilirea unei izoterme mai generale, fondate pe teoria termodinamică a stratului de adsorbție sau pe termodinamica statistică a fenomenelor de transport molecular. Prima izotermă de acest fel, mai cunoscută, este izoterma lui Langmuir, amintită și la adsorbția din mediu omogen (§ 2).

Izoterma lui Langmuir. Bazîndu-se pe faptul că stratul de adsorbție din concepția fundamentală a lui Gibbs este o realitate fizică, verificată exprimental în special sub forma explicită a ecuației lui Șișkovski, discutată la § 2, Langmuir analizează mai amănunțit și adsorbția gazelor, mai ales în primul stadiu al fenomenului, la presiuni de echilibru și temperaturi foarte joase (50—150°K și 10^{-1} — 10^{-5} torr), pe adsorbanți cristalini cu structură și dimensiuni cunoscute (cristalite, cuarț, mică etc.). Ca urmare, el verifică o nouă izotermă de adsorbție, care rezultă, cum s-a arătat, direct din cele două ecuații menționate (VI.44) și (VII.7).

Fie ecuația :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty B c}{1 + Bc}, \qquad \text{(VII.9)}$$

sau, sub forma mai generală, pentru un amestec de i componente :

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_\infty^{(i)} b_i p_i}{1 + \Sigma b_j p_j}. \qquad \text{(VII.9 a)}$$

Ecuația lui Șișkovski fiind o relație empirică, Langmuir ajunge și în alt mod cu totul independent, la relația (VII. 9), considerînd adsorbția ca un feno-

men *chimic* datorit ciocnirilor dintre moleculele adsorbatului și particulele componente ale suprafeței adsorbantului.

Fie condiția fundamentală a echilibrului chimic, cinetic :

$$v_1 = v_2,$$

unde v_1 și v_2 sînt vitezele de adsorbție și de desorbție a aceleiași substanțe (Langmuir numește aceste procese, respectiv, condensare și evaporare).

Considerînd particulele active ale adsorbantului sau „punctele active", independente unul de altul și egale (avînd aceeași energie), iar suprafața capabilă să se acopere pînă la ocuparea tuturor punctelor active, viteza primului proces (de adsorbție) se exprimă prin ecuația :

$$v_1 = K_1 (\Gamma_\infty - \Gamma)\, c,$$

iar viteza procesului invers (de desorbție) :

$$v_1 = K_2\, \Gamma.$$

La echilibru, se obține tocmai relația (VII.9), în care constanta B este egală cu raportul celor două constante de viteză :

$$B = b = \frac{K_1}{K_2}.$$

Valoarea explicită a constantei b se obține, la rîndul ei, în mai multe moduri (L a n g m u i r, H ü c k e l, F r e n k e l, F o w l e r, G r e g g ș.a.).

Astfel, Langmuir stabilește că viteza de *adsorbție* („condensare") este, în același timp, proporțională și cu numărul moleculelor dat de relația fundamentală (I. 2) din Anexă a statisticii clasice :

$$v_1 = \alpha n_1 (\Gamma_\infty - \Gamma) = \frac{\alpha p}{(2\pi m\, \mathrm{k}\, T)^{1/2}} (\Gamma_\infty - \Gamma),$$

și viteza de *desorbție* („evaporare") este proporțională cu constanta de viteză a reacțiilor activate (A r r h e n i u s) deoarece, la evaporare, moleculele trebuie să învingă și o barieră de potențial, corespunzătoare energiei φ degajate în procesul primar (adsorbție). Prin urmare :

$$v_2 = \beta\ e^{-\varphi/\mathrm{k}T}\, \Gamma,$$

de unde se obține, ca și mai sus, valoarea constantei b :

$$b = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{e^{\varphi/\mathrm{k}T}}{(2\pi m \mathrm{k} T)^{1/2}}$$

unde $m = M/\mathrm{N}$ (M fiind masa moleculară a adsorbatului).

Noile constante α și β, care apar în ecuația lui Langmuir, sînt mai ușor de determinat decît constanta b, α fiind, de obicei, foarte apropiat de 1 și β fiind cunoscut din procesele de evaporare.

Constanta b mai poate fi determinată observînd că viteza procesului invers (evaporarea sau desorbția) este proporțională cu numărul total al locurilor ocu-

Scanned with OKEN Scanner

pate Z_m, cu frecvența oscilațiilor moleculare ν, normale pe suprafață și cu energia de activare a desorbției φ, ca și mai sus. Se obține atunci (Gregg) :

$$b = \frac{N e^{\varphi/RT}}{Z_m \nu \sqrt{2\pi MRT}}.$$

După cum s-a arătat în demonstrația de mai sus a izotermei Langmuir, prin această demonstrație se fac trei ipoteze principale :

1. Se consideră moleculele (sau particulele) adsorbite independente între ele, fiind legate numai în anumite puncte discrete ale suprafeței (punctele active).

2. Se consideră energiile moleculelor egale și constante în toate punctele.

3. Se consideră numărul punctelor active și al moleculelor capabile de a fi legate în aceste puncte constant și egal cu o anumită valoare de saturație, la care fiecare punct al suprafeței a adsorbit o singură moleculă.

Dintre aceste ipoteze, sau premise, ale teoriei lui Langmuir, prima este cea mai importantă, fiind numită, uneori, și *principiul independenței acțiunilor moleculare* în stratul de adsorbție.

Se mai admit, de asemenea, prin concepția lui Langmuir, încă două fapte, considerate și acestea, uneori, ca ipoteze suplimentare.

4. Se admite că moleculele legate de suprafață rămîn în locul unde au fost adsorbite.

5. Se admite că moleculele adsorbite sînt totdeauna în echilibru cinetic cu moleculele înconjurătoare neadsorbite.

Teoria lui Langmuir este, cum rezultă din toate considerațiile precedente, o teorie *chimică* a adsorbției.

De altfel, în tratarea generală a acestei probleme, Langmuir a și plecat de la o teorie mai veche a lui Haber, asupra, „valențelor reziduale“ ale suprafețelor.

Considerînd în fiecare punct activ al suprafeței numai cîte o singură moleculă adsorbită, stratul de adsorbție rezultat în concepția lui Langmuir este un strat monomolecular.

Izoterma exprimată prin relația (VII.9), reprezintă, de fapt, ca însăși, o „lege a combinațiilor de suprafață“, fiind numită, adeseori, și *legea acțiunii maselor a straturilor monomoleculare.*

Gyemant (1925) a arătat că relația (VII.9) se deduce imediat din această lege fundamentală a cineticii chimice, în modul următor.

Se notează concentrația moleculelor adsorbite a cu c, adică $a = c$; presiunea moleculelor neadsorbite din mediul înconjurător, cu c', adică $p = c'$, și concentrația punctelor active ale suprafeței n neocupate $\left(\frac{n}{N} - a\right)$, cu c'', adică $\frac{n}{N} - a = c''$.

Scriind legea acțiunii maselor între acești trei participanți ai reacției de suprafață (molecule neadsorbite, puncte active neocupate, molecule adsorbite), se obține :

$$K = \frac{c'c''}{c} = \frac{\left(\frac{n}{N} - a\right)p}{a},$$

de unde:

$$a = \frac{\frac{n}{N}\frac{1}{K}p}{1+\frac{1}{K}p}$$

sau tocmai izoterma lui Langmuir, în care $b = \frac{1}{K}$ și $a_\infty = \frac{n}{N}$.

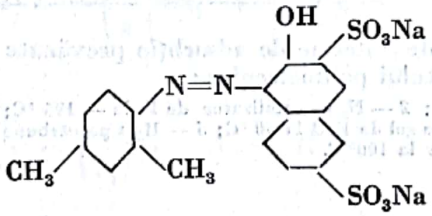
Verificarea teoriei lui Langmuir a permis, pentru prima dată, să se determine direct prin adsorbție și *suprafața specifică* a corpurilor adsorbante. În acest scop se transformă relația (VII. 9) într-o formă liniară:

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{B\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty}p,$$

care permite determinarea valorii Γ_∞ (capacitatea de saturație a adsorbției stratului monomolecular) din parametrii dreptei respective: ordonata la origine $\frac{1}{B\Gamma_\infty}$ și coeficientul unghiular $\frac{1}{\Gamma_\infty}$. Mersul mai departe al determinărilor suprafeței este arătat la § 7.

Determinarea suprafeței specifice pe baza izotermei lui Langmuir nu este însă exactă decît în anumite cazuri speciale, cînd stratul de adsorbție este cu adevărat monomolecular.

Astfel de cazuri, mai cunoscute și mai importante în practică, sînt la adsorbția din soluție a substanțelor cu molecule mari, plate, cum sînt unii coloranți, de exemplu, colorantul Ponceau 2R:



sau adsorbția coloranților cianinici pe halogenurile de argint etc. (v. și § 7), ori cazurile în care adsorbția este sigur chimică (chemosorbție).

Abaterile cele mai mari ale izotermei lui Langmuir sînt la presiuni înalte și concentrații mari, cînd adsorbția reală poate fi mult mai mare decît prevede această izotermă.

Extinderea teoriei lui Langmuir la temperaturi și presiuni mijlocii, pentru gazele și vaporii obișnuiți, s-a făcut numai după generalizarea ecuației (VII. 9).

În aceste cazuri, adsorbția nu mai decurge, însă, numai într-un singur strat. Stabilirea ecuației de stare impune, în acest caz, luarea în considerație a mai multor straturi de adsorbție, sau a straturilor polimoleculare de adsorbție, a căror primă aproximație o dă teoria cunoscută sub numele de teoria BET.

b. Izoterma stratului polimolecular de adsorbție. Studiind un număr mare de adsorbanți și substanțe adsorbite, Brunauer, Emmet și Teller

au ajuns la stabilirea a cinci tipuri diferite de izoterme de adsorbție, reprezentate în fig. VII.15

Dintre aceste tipuri principale, numai două (*1* și *3*) corespund concepției clasice a adsorbției, redată prin izoterma empirică (VII.22). Celelalte tipuri (*2*, *4*, *5*) prezintă un punct de inflexiune care nu poate fi redat de nici o funcție (polinom) avînd forma (VII.9) sau (VII. 22). Plecînd de la această observație simplă, Brunauer și colaboratorii săi au dedus o nouă izotermă de forma:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bx}{(1-x)(1-x+bx)}, \qquad \text{(VII. 23)}$$

în care polinomul de gradul 2 de la numitor apare numai dacă se generalizează raționamentul precedent la straturi de adsorbție cu mai multe rînduri de molecule (polimoleculare).

În acest scop, autorii izotermei (VII. 23), numită și izoterma BET, introduc în plus două ipoteze noi în teoria lui Langmuir și anume :

— consideră echilibrul dintre volumul de adsorbat V și vaporii acestuia la presiunea p valabil în continuare și la straturile superioare depuse deasupra primului strat monomolecular de volum V_m;

— consideră energia de adsorbție a straturilor superioare mai mică decît energia primului strat φ_o și egală, continuu, cu energia latentă a condensatului respectiv φ.

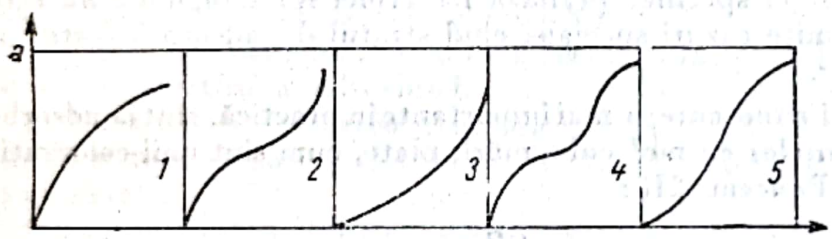


Fig. VII.15. Cele cinci tipuri de izoterme de adsorbție prevăzute de teoria stratului polimolecular :

1 —O_2 pe cărbune activ la —183 °C; *2* — N_2 pe catalizator de Fe la — 195 °C; *3* — Br_2 pe gel de SiO_2; *4* — C_6H_6 pe gel de FeO la 50 °C; *5* — H_2O pe cărbune activ la 100° C.

Cu aceste premise se scriu, apoi, condițiile de echilibru cinetic al adsorbției pentru toate straturile de adsorbție : S_0, S_1,..., S_i, ca și în cazul izotermei stratului monomolecular, S_0, S_1 etc. fiind respectiv suprafața liberă, primul strat etc. (fig. VII.16)

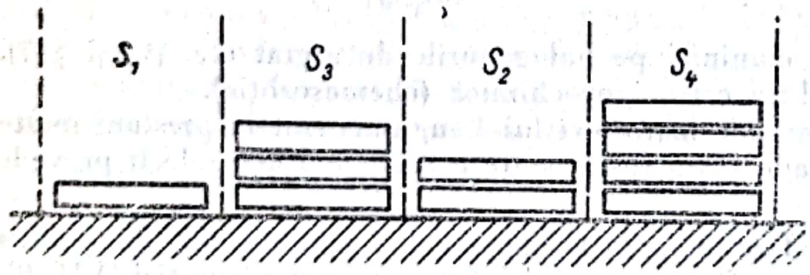


Fig. VII.16. Formarea straturilor polimoleculare de adsorbție conform teoriei BET.

Se consideră din nou condiția fundamentală a echilibrului chimic adică :

viteza de adsorbție (v_1) = viteza de desorbție (v_2). Ținînd seamă că viteza de adsorbție este direct proporțională cu presiunea, în timp ce desorbția, fiind un proces activat (care are de învins o barieră de potențial corespunzătoare energiei de adsorbție φ degajată în procesul primar al adsorbției), are o viteză exponențială ca și aceea a reacțiilor activate (Arrhenius), ambele viteze fiind proporționale, cu suprafața, pe care se

desfășoară; se obține ca și în cazul izotermei (VII. 9), pentru echilibrul adsorbției a_1 a primului strat, la presiunea p următoarea ecuație:

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp(-\varphi_0/RT). \qquad \text{(VII.24)}$$

După formarea primului strat, echilibrul se va stabili între acest strat S_1, suprafața liberă S_0 și al doilea strat S_2 suprapus peste S_1, adică:

$$a_2 pS_1 + b_1 S_1 \exp(-\varphi/RT) = a_1 pS_0 + b_2 S_2 \exp(-\varphi/RT)$$

(viteza de adsorbție pe primul strat + viteza de desorbție de pe același strat = = viteza de adsorbție pe suprafața liberă + viteza de desorbție de pe suprafața nou formată S_2). În virtutea primei ecuații, (VII.24), această ultimă ecuație se simplifică, însă, și devine:

$$a_i p S_1 = b_2 S_2 \exp(-\varphi/RT)$$

și, tot așa mai departe:

.....

$$a_2 p S_{i-1} = b_i S_i \exp(-\varphi/RT).$$

Straturile S_i fiind considerate identice între ele, constantele de viteză vor fi și ele egale, sau:

$$\frac{a_2}{b_2} = \ldots = \frac{a_i}{b_i} = \frac{1}{g}$$

g fiind o constantă arbitrară și, notînd:

$$x = \left(\frac{p}{g}\right) \exp(\varphi/RT),$$

și

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) p \exp(\varphi_0/RT), \qquad \text{(VII.25)}$$

se obține:

$$y = Cx, \text{ în care } C = \frac{a_1}{b_1} g\, e^{(\varphi_0-\varphi)/RT}.$$

Cu aceste notații se obține, în locul șirului precedent, succesiv șirurile:

$$S_1 = yS_0;\quad S_2 = xS_1; \ldots; S_i = xS_{i-1}$$

sau

$$S_1 = yS_0;\quad S_2 = xS_1;\quad S_3 = x^2S_1; \ldots; S_i = x^{i-1} S_1$$

și deci:

$$S_1 = CxS_0;\quad S_2 = Cx^2S_0; \ldots; S_i = Cx^iS_0.$$

Pe de altă parte, suprafețele S_i mai sînt legate și de volumele adsorbatului din primul strat monomolecular V_m și de volumul total al adsorbatului V, prin relațiile evidente:

$$V_m = V_M \sum_i (S_i/Ns^*) \text{ și } V = V_M \sum_i (i\ S_i/Ns^*)\ ^1),$$

unde V_M este volumul molecular și Ns* este suprafața moleculelor dintr-un mol N.

Cu aceste valori ale suprafețelor S_i, se obține:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\Sigma i\ S_i}{\Sigma S_i} = \frac{CS_0 \Sigma i \cdot x^i}{S_0(1 + C\Sigma x^i)}.$$

Seriile geometrice din ultima expresie posedă pentru $i = \infty$ sumele cunoscute:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} (ix^i) = \frac{x}{(1-x)^2} \text{ și } \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

de unde se obține:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)\ (1-x+Cx)}; \qquad \text{(VII.26)}$$

valoarea parametrului x din această relație se obține din condiția de limită:

$$\lim_{i \to \infty} p_\infty = p_s.$$

Deoarece volumele de adsorbat V și V_m sînt proporționale cu numărul de molecule (n și n_m) din care se compun, se obține din relația (VII.26):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)}.$$

Pentru $p = p_s$, numărul straturilor fiind foarte mare, adică $n \approx \infty$, rezultă că și membrul al doilea al ultimei expresii ia această valoare pentru $x = 1$. Cu această valoare a lui x se deduce din relația de definiție a acestui parametru:

$$x = p\,\frac{a_i}{b_i} \exp\ (\varphi/RT),$$

valoarea:

$$x = \frac{p}{p_s} \text{ deoarece } p_s\ \frac{a_i}{b_i} \exp\ (RT) = 1$$

cu care ecuația BET se scrie din nou sub forma:

$$V = \frac{V_m\ C\ p/p_s}{(1-p/p_s)\ (1-p/p_s + Cp/p_s)} \qquad \text{(VII.23 a)}$$

---

[1]) Volumul fiecărui strat i de adsorbție poate fi exprimat, după cum se vede în fig. VII.16 în modul următor:

$$V_i = i\,\frac{S_i}{Ns^*} \cdot V_M$$

și volumul total V fiind egal cu suma tuturor acestor volume parțiale ($V = \sum_i V_i$), rezultă expresiile de mai sus.

Această relație prevede acum și punctul de inflexiune a izotermelor de tipul *2* (fig. VII.15).

De asemenea, rezultă că în cazul în care energia de adsorbție a primului strat este mult mai mare decît energia latentă, sau

$$\varphi_0 \gg \varphi$$

și în baza relațiilor de transformare (convențiilor), de la care s-a plecat :

$$Cx \gg x$$

sau

$$C(p/p_s) \gg p/p_s$$

relația (VII.23 a) poate fi redată mai simplu :

$$V \approx \frac{V_m C p/p_s}{1 + Cp/p_s} = \frac{V_m bp}{1 + bp}, \qquad \text{(VII.9 a)}$$

care este identică cu ecuația fundamentală (VII.9).

Se poate spune, deci, că izoterma BET sub forma (VII.23 a) redă primele trei tipuri de izoterme (al treilea tip este redat cînd constanta C din această relație satisface condiția $C \leqslant 1$, sau, cu alte cuvinte, pentru $\varphi_0 < \varphi$).

Pentru celelalte tipuri de izoterme este necesar să se facă însumarea unui număr limitat de straturi de adsorbție. Autorii acestei teorii stabilesc atunci și următoarea ecuație :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{1-x} \cdot \frac{1 - (n+1)\,x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \qquad \text{(VII.27)}$$

care, pentru n (numărul de straturi) $= 1$, se transformă în ecuația (VII.9 a) și pentru $n = \infty$, în ecuația (VII.23 a).

În completarea acestei teorii, Brunauer, Demming și Teller au mai propus și o a treia ecuație, pentru izotermele mai complicate, neredate nici de relația (VII.27).

Pe baza ecuației (VII.23 a) se poate determina acum suprafața specifică a tuturor solidelor și „maselor active", chiar și la temperaturi și presiuni mai înalte. Avantajele și limitările metodei de determinare a suprafeței specifice pe baza teoriei BET — numită și „metoda BET" — sînt date la § 7.

O lipsă fundamentală a teoriei BET este nelimitarea adsorbției la o valoare determinată, așa cum arată întotdeauna experiența.

Or, condensarea straturilor de adsorbție ca straturi de lichid ordinar, începînd chiar de la primul strat suprapus stratului fundamental, contrazice în mod flagrant realitatea și duce, din punct de vedere teoretic, la absurd. Calculînd, de exemplu, potențialul unui asemenea strat polimolecular, cu ajutorul ecuației lui Gibbs (v. teoria potențialului de adsorbție, în continuare) se ajunge, pe baza izotermei BET, la o valoare direct absurdă ($\psi = \infty$), care a fost numită de Cassel „catastrofa infinitului" !

O altă lipsă a teoriei BET, tot atît de importantă din punct de vedere teoretic, este ipoteza evaporării moleculelor din straturile inferioare acoperite (de care s-a ținut seamă la însumarea stratului polimolecular).

Scanned with OKEN Scanner

Plecînd de la această observație, G. F. Hüttig scrie prima ecuație de echilibru (VII.24) BET sub o formă diferită (cu aceleași notații):

$$a_1 p(K - n_1) = b_1(n_1 - \alpha n_2) \exp(-\varphi_0/RT),$$

care prevede un număr limitat de locuri (K) în primul strat și o evaporare parțială în funcție de coeficientul α (în teoria BET, $\alpha = 1$, iar G. F. Hüttig consideră $\alpha = 0$).

Se ajunge, astfel, la o izotermă diferită, și anume:

$$\frac{x(1+x)}{V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{x}{V_m},$$

care, după cum au arătat Barrer, Adamson ș. a. se verifică experimental mai bine decît izoterma (VII.23), dar nu explică nici ea criticile principale aduse acestei teorii.

c. **Teoria potențialului de adsorbție.** Dificultățile întîmpinate de teoria straturilor de adsorbție polimoleculare, lichide, sînt evitate prin teoria mai generală a potențialului de adsorbție. Prin această teorie, asemănătoare teoriei termodinamice a lui Gibbs, forțele tangențiale, superficiale, se înlocuiesc cu forțele normale ale așa-numitului *potențial de adsorbție*.

Ca și în teoria lui Gibbs, prin teoria potențialului — definit drept lucrul necesar spre a transporta o moleculă din stratul de adsorbție pînă la infinit — nu se explică însă nici *natura* forțelor respective (a potențialului), și nu se redă nici *forma matematică*, explicită, a izotermei de adsorbție. Se dă, în schimb, posibilitatea ca, pe baza datelor experimentale, obținute într-un anumit caz concret, să se deducă izoterma de adsorbție a tuturor celorlalte substanțe adsorbite pe același adsorbant, cum și variația adsorbției cu temperatura.

Deși raza de acțiune a potențialului se întinde, în principiu, pînă la infinit, practic ea se anulează, ca și în cazul potențialului electric, încă de la o distanță finită. Straturile de adsorbție aflate pe suprafața adsorbantului se împart, în acest scop, în mai multe „straturi echipotențiale", pînă la ultimul strat exterior, al cărui potențial trebuie să fie egal, la echilibru, cu potențialul fazei înconjurătoare (gaz, vapori) (fig. VII.17).

Urmarea imediată a acestei teorii, propusă pentru prima dată de A. Eucken și M. Polanyi, este că, pentru a compensa creșterea energiei sale libere, densitatea absorbatului, aflat pe suprafața adsorbantului, ca mai sus, trebuie să varieze cu grosimea sau cu volumul stratului respectiv V, după o funcție bine determinată:

$$\rho = f(V).$$

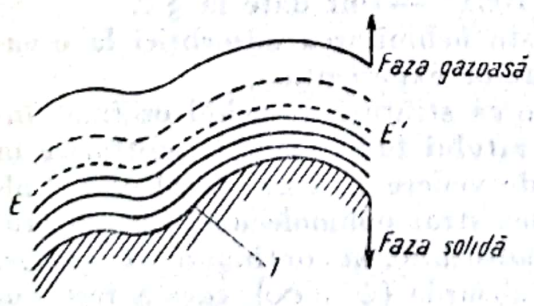


Fig. VII.17. Formarea suprafețelor echipotențiale de adsorbție (E, E'..) pe suprafața unui adsorbant, conform teoriei lui M. Polanyi:
1 — adsorbantul.

Pe de altă parte, potențialul care determină această variație a densității are valoarea:

$$\psi = RT \ln \frac{p}{p_s}, \qquad \text{(VII. 28)}$$

dedusă din lucrul de comprimare a gazului sau a vaporilor adsorbiți la aceeași temperatură.

Presupunînd că se cunoaște funcția de variație a densității, potențialul într-un punct x al stratului de adsorbție va fi dat de relația :

$$\psi_x = \int_{p_x}^{p_{saz}} V \, \mathrm{d}\, p \qquad \text{(VII.29)}$$

și expresia generală a potențialului de adsorbție este în acest caz :

$$\psi_x = \int V \, \mathrm{d}p - RT \ln p.$$

În practică, însă, deoarece variația densității nu poate fi cunoscută, se consideră densitatea adsorbatului constantă (ceea ce se poate admite, lichidele avînd o compresibilitate foarte mică) și potențialul se calculează numai din variația cantității de adsorbat cu presiune, conform relației (VII.28).

Cu această aproximație, volumul adsorbatului va fi dat de relația evidentă :

$$V = \frac{a}{\rho},$$

pentru fiecare presiune sau potențial, determinat.

Cu aceste valori se construiește apoi curba :

$$\psi = \mathrm{f}(V) \qquad \text{(VII.30)}$$

numită *curbă caracteristică* a adsorbatului respectiv. Funcția matematică ce corespunde acestei curbe (VII. 30) a fost numită și ea funcție caracteristică, sau (după Lewis-Randall) *ecuația hidrostatică* (fig. VII.18).

Cu ajutorul curbelor caracteristice, considerînd volumul adsorbatului egal cu volumul porilor adsorbantului și, deci, ca pe un invariant al sistemului, se pot calcula apoi izotermele de adsorbție la alte temperaturi și pentru toate substanțele adsorbite pe același adsorbant.

Acest rezultat al teoriei potențialului a fost verificat experimental în multe cazuri. Astfel, pentru adsorbția SO_2 pe silicagel s-a stabilit aceeași curbă caracteristică la opt temperaturi diferite, cuprinse între —80 și 100°C. Studiind prin metode diferite curbele caracteristice ale unui număr mare de adsorbanți activați, M. M. Dubinin și școala sa au stabilit două tipuri principale de curbe caracteristice, aplicabile în special cărbunilor activi și silicagelului :

$$V = V\infty \cdot e^{-K_1\psi^2} \qquad \text{(VII.31a)}$$

$$V = V\infty \cdot e^{-K_2\psi}, \qquad \text{(VII.31b)}$$

unde ψ este potențialul determinat conform relației (VII.28); K_1 și K_2 sînt așa-numitele *constante de afinitate* și $V\infty$ este volumul de saturație a adsorbției (v. fig. VII.5).

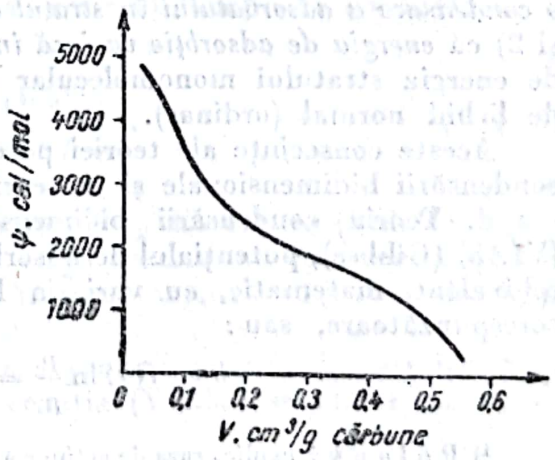


Fig. VII.18. Curba caracteristică a potențialului de adsorbție [izoterma de adsorbție universală $\psi = \mathrm{f}(V)$].

Scanned with OKEN Scanner

Adsorbția nepolară a substanțelor cu molecule mari, cum este adsorbția benzenului, are loc pe aceste două tipuri de adsorbanți, respectiv după izotermele de tip 1 BET și de tip 5 BET (v. fig. VII.15). Forma deosebită a celor două ecuații (VII.31 a și b) este datorită distribuției diferite a porozității adsorbanților respectivi.

Adsorbanții de tipul 1 au pori fini și un potențial de adsorbție mare, fiind utilizați la filtrarea vaporilor în domeniul presiunilor relativ mici.

Cele două tipuri reprezintă, evident, cazurile limită ale curbelor caracteristice. În practică, majoritatea adsorbanților au ambele feluri de pori și sînt de tipul mixt.

Totuși, trebuie să se țină seamă că, în orice calcul efectuat pe baza acestei teorii, se fac trei aproximații principale:

— se consideră densitatea lichidului condensat în stratul de adsorbție constantă;

— se neglijează densitatea vaporilor aflați în echilibru cu adsorbatul condensat;

— se consideră că adsorbatul urmează aceeași ecuație de stare (legea gazelor) și în stare condensată.

Din punct de vedere practic, teoria potențialului nu permite să se prevadă nici forma izotermelor de adsorbție (pe adsorbanți necunoscuți) și nici suprafața specifică a adsorbantului [cînd această suprafață este cunoscută pe altă cale; ecuația (VII.29) poate fi înlocuită cu o funcție de grosime a stratului respectiv].

Problema cel mai puțin clarificată a teoriei potențialului este însă problema razei de acțiune a forțelor de adsorbție. Forțele intermoleculare, cum sînt și forțele de adsorbție, nu au rază de acțiune mai mare decît 1—2 diametre moleculare. Or, teoria potențialului pleacă de la ipoteza unei *raze de acțiune nelimitate a adsorbantului*. În unele cazuri o astfel de rază de acțiune a fost, ce-i drept, verificată și experimental (v. Cap. VI), însă generalizarea ei la toate straturile de adsorbție este îndoielnică[1]).

Verificările foarte ample ale curbelor caracteristice, efectuate atît de autorii teoriei cît și de alți cercetători, demonstrează, totuși, două fapte: 1) că *o condensare a adsorbatului în stratul de adsorbție este mai mult decît probabilă* și 2) că *energia de adsorbție variază în stratul adsorbit*, luînd valori diferite atît de energia stratului monomolecular (fundamental), cît și de aceea a stării de lichid normal (ordinar).

Aceste consecințe ale teoriei potențialului sînt folosite mai bine în teoria condensării bidimensionale și în teoria condensării capilare.

d. **Teoria condensării bidimensionale.** Conform relației fundamentale (VI.45) (Gibbss), potențialul de adsorbție prevăzut de teoriile precedente este echivalent, matematic, cu variația lucrului efectuat de forțele superficiale corespunzătoare, sau:

$$\psi = RT \ln \frac{p}{p_s} = \int_0^{\sigma} \frac{d\sigma}{\Gamma} = s^*(\sigma_0 - \sigma) \qquad \text{(VII.32)}$$

[1]) P o l a n y i explică raza de acțiune a potențialului prin formarea inițială a unor „insule" de lichid izolate, care, sub acțiunea presiunii de adsorbție, se împrăștie, ulterior, pe toată suprafața adsorbantului. Acest tablou interesant al adsorbției este însă conceput și explicat mai bine prin teoria condensării capilare, care va fi expusă mai departe (punctul e).

Scanned with OKEN Scanner

De aceea, potențialul de adsorbție poate fi calculat și pe această cale, cu rezultate bune, întrucît, în cazul straturilor subțiri, schimbările de stare, pe care se bazează calculul respectiv, au putut fi studiate direct, experimental, așa cum s-a arătat amănunțit în Cap. VI B.

Dintre ecuațiile de stare bidimensionale, pe baza cărora se poate integra ecuația Gibbs, pentru a calcula potențialul de adsorbție respectiv, conform relației (VII.32), cel mai bine au fost verificate ecuațiile straturilor de lichid bidimensional, intermediar, cum este ecuația:

$$\pi = b - \frac{as_M}{\mathrm{N}} \qquad \text{(VII.33)}$$

a și b fiind constante.

Diferențiind această ecuație, înlocuind în ecuația (VI.45) și integrînd din nou, se obține succesiv:

$$-\mathrm{d}\sigma = -a\frac{\mathrm{d}s_M}{\mathrm{N}}$$

$$\Gamma = \frac{1}{s_M} = -\frac{p}{RT}\cdot\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}p} = -\frac{pa\,\mathrm{d}s_M}{\mathrm{N}RT\mathrm{d}p}$$

și

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{as_M\mathrm{d}s_M}{\mathrm{N}RT}$$

sau

$$\ln\frac{p}{p_s} = C - \frac{as_M^2}{2RT\mathrm{N}} \qquad \text{(VII.34)}$$

ecuație cunoscută sub numele de *izoterma de adsorbție Harkins-Jura*. Pentru aplicațiile la adsorbție, relația (VII.34) se scrie în funcție de coeficientul de adsorbție x:

$$\ln\frac{p}{p_s} = C - \frac{aM^2s_{sp}^2}{2\mathrm{N}RT}\frac{1}{x^2}, \qquad \text{(VII.35)}$$

la care se ajunge înlocuind suprafața unui mol s_M din relația (VII.34) cu suprafața specifică moleculară ($s^* = s_M/\mathrm{N}$), și pe aceasta, cu coeficientul de adsorbție ($x = Ms_{sp}/s\mathrm{N}$). Se observă că, în acest caz, $\Gamma = 1/\mathrm{N}s^*$ și $\ln(p/p_s)$ are valoarea dată de relația (VII.34).

Pentru determinarea experimentală a *suprafeței specifice* la care izoterma (VII.34) s-a dovedit excelentă (v. § 7), ecuația (VII.35) se mai scrie și sub forma mai simplă:

$$\ln\frac{p}{p_s} = C - \frac{D}{x^2}. \qquad \text{(VII.36)}$$

Suprafața specifică se află apoi (v. § 7) din valoarea determinată experimental a constantei D, din această ecuație. Se observă că și constanta C are, în acest caz, valoarea:

$$C = \ln \frac{p_1}{p_s},$$

unde p_1 este presiunea de echilibru corespunzătoare trecerii stratului de adsorbție din starea „expandată" în starea de lichid intermediar (condensată)[1]).

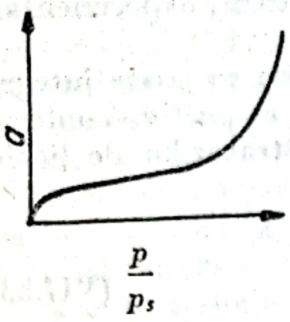


Fig. VII.19. Izoterma filmului de adsorbție (Harkins-Jura).

Ecuația Harkins-Jura dă, cum se vede în fig. (VII.19), izotermele de tipul 2, pe care le dă și ecuația BET. Rezultatele obținute pe bazele teoriei Harkins-Jura sînt, însă, superioare celor date de teoria BET. Între aceste două teorii sînt, cum rezultă din toate considerațiile precedente, două deosebiri fundamentale: 1) teoria BET consideră straturile de adsorbție polimoleculare, pe cînd în teoria H.J., stratul de adsorbție se consideră monomolecular — sau, în orice caz, de grosime constantă.

A doua deosebire constă în faptul că prin creșterea presiunii, căldura de adsorbție trebuie să atingă, conform teoriei BET, o valoare egală cu căldura latentă a lichidului respectiv, stratul de adsorbție transformîndu-se, atunci, în strat de lichid ordinar.

Prin teoria Harkins-Jura sau a condensării bidimensionale, căldura de adsorbție trebuie să crească necontenit, fiind însoțită de o comprimare a filmului pînă la presiuni corespunzătoare cu cîteva mii de atmosfere, în starea tridimensională.

Controlul experimental al acestor presiuni este, însă, foarte dificil, chiar în cazul filmelor propriu-zise, deoarece la aceste presiuni ele suferă, cum s-a văzut (Cap. VI), și modificări structurale foarte variate și neclarificate pînă acum. Pentru aceste considerente, teoria condensării bidimensionale nu a fost admisă nici ea în mod definitiv.

Această teorie prezintă, însă, două avantaje incontestabile asupra celorlalte teorii de pînă acum: 1) ea leagă între ele teoriile cel mai bine fondate fizic: teoria termodinamică a lui Gibbs și teoria potențialului; 2) a fost verificată experimental mai bine și într-un domeniu mai larg decît toate celelalte teorii.

Domeniul marilor presiuni relative de adsorbție, pe care nici teoria aceasta nu-l poate explica, este explicat numai prin teoria condensării capilare.

e. **Teoria condensării capilare.** Prin această teorie, propusă încă din 1911 de R. Zsigmondy, adsorbția se explică pe baza echilibrului termodinamic lichid-vapori din capilarele foarte mici de lichid. Acest echilibru a fost definit la studiul fenomenelor de suprafață ale substanțelor pure, cu un singur component (Cap. VI A), fiind exprimat matematic prin relația (VI.2) Kelvin-Helmholz.

La sistemele formate dintr-un gaz sau din vapori și un adsorbant poros, suprafața porilor se acoperă în prealabil cu un film monomolecular de adsorb-

---

[1]) Deoarece $\ln \frac{p}{p_s} = \ln \frac{p}{p_1} - \ln \frac{p_1}{p_s}$ și ecuația Gibbs, a fost integrată după cum observă Gregg (1962) între p și p_1, considerînd că, în momentul trecerii în starea de lichid intermediar, adsorția $x = 0$.

ție; în acest caz, legea (VI.2) a echilibrului termodinamic capilar cere ca suprafața adsorbatului respectiv să capete, în continuare, pentru fiecare presiune de echilibru, o rază de curbură diferită, pînă la presiunea de saturație, cînd, suprafața lichidului fiind plană, raza de curbură este infinită.

Celelalte condiții fizice necesare pentru ca acest tablou simplu al adsorbției fizice să fie îndeplinit sînt : menținerea proprietăților stării de lichid ordinar și racordarea suprafeței meniscului de lichid la suprafața adsorbantului; aceste condiții sînt îndeplinite, uneori, în mod vizibil, la lichidele care *udă* corpurile poroase și totdeauna în vecinătatea imediată a presiunii de saturație ($p > 0{,}5\ p_s$).

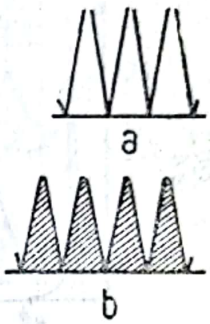


Fig. VII.20. Condensarea capilară a vaporilor în porii capilari ai unui adsorbant, după teoria lui Zsigmondy :
a — capilare goale;
b — capilare pline.

Dificultatea cea mai mare a acestei teorii nu constă, cum se afirmă uneori, nici în îndeplinirea celor două condiții de mai sus, care au fost verificate și direct[1]), nici în necesitatea de a asimila sistemul de adsorbție cu un sistem de capilare regulate (în care toate capilarele mai mici să fie pline, și toate capilarele mari să fie goale, ca în fig. VII.20), ci în găsirea unei „funcții de distribuție“ a razei capilarelor, explicită, care să lege direct adsorbția de mărimea capilarelor și de celelalte proprietăți fizico-chimce ale sistemului.

Or, este evident că, întrucît o asemenea funcțiune a *formei* adsorbantului depinde nu numai de proprietățile lui moleculare, ci și de „istoria“ suprafeței sale, ea va fi legată, implicit, și de *o variabilă întîmplătoare*. Calcularea unei asemenea funcțiuni este deci o problemă destul de grea, chiar matematic, deși nu imposibilă.

Teoria condensării capilare rezolvă, deci, numai parțial, deocamdată, problema adsorbției ca și teoria potențialului, stabilind o funcție de structură a adsorbantului, dar mai amănunțită decît teoria potențialului, deoarece permite să se determine și *forma* (*curbura*) *suprafețelor* și, deci, implicit și *aria* acestora, nu numai *volumul* adsorbatului. Plecînd de la așa-numita *regulă a lui Gurwitsch* : volumul lichidului condensat capilar V este independent de natura adsorbantului, M. M. Dubinin și colaboratorii săi au obținut un rezultat general deosebit de interesant și util în acest domeniu. S-a arătat că derivata „funcției de structură“

$$f'(r) = \frac{\partial f\ (r)}{\partial r} = \frac{\partial V}{\partial r}$$

prezintă, în general, trei maxime, corespunzătoare la trei feluri principale de pori (cu raza r), din care sînt formate, în general, toate masele poroase și active :

— micropori,
— pori intermediari,
— macropori.

[1]) De exemplu, verificările făcute de K. S. Lialikov (1940) asupra aerosolilor de mercur (suprafețe convexe) și de către La Mer și Gruen (1952) cu soluții de dioctil-ftalat în toluen.

În fig. VII.21 s-au reprodus, după A. V. Kiselev, curbele de structură diferențiale a trei sorturi de silicagel, diferite, în care „majoritatea sensibilă" a porilor este situată în cele trei domenii deosebite de mai sus.

Din confruntarea acestor rezultate cu rezultatele obținute prin alte metode independente (microscopie electronică, dilatometria cu mercur etc.), S. P. Jdanov conchide că (citățim): „o atît de bună concordanță între aceste metode nu era de așteptat dacă relația (VI.2) n-ar fi fost valabilă pînă în domeniul celor mai mici pori", cum sînt, de exemplu, porii sticlei, ai silicagelului etc.

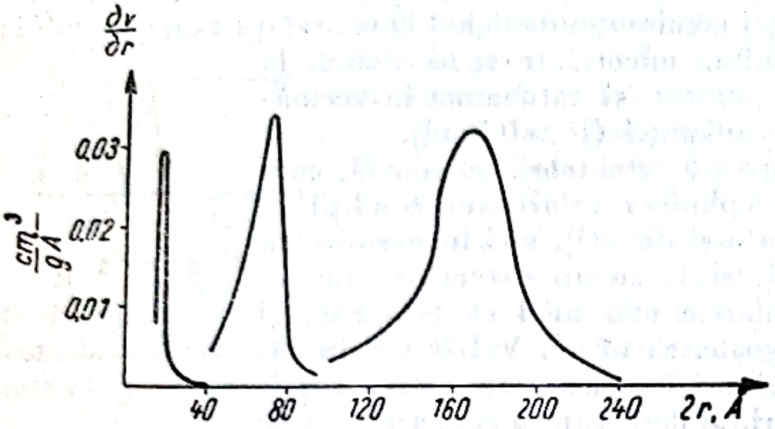


Fig. VII.21. Curbe de structură diferențiale a adsorbției pe trei probe diferite de silicagel.

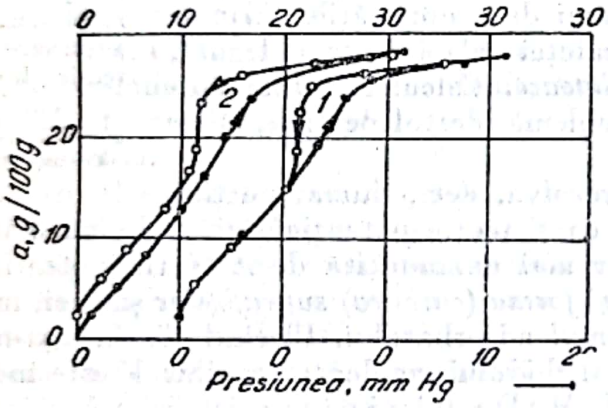


Fig. VII.22. Histereza reversibilă (curba *1*) și ireversibilă (curba *2*) a adsorbției vaporilor de apă (adsorbant: silicagelul).

Teoria condensării capilare este, de asemenea, singura teorie pe baza căreia se pot explica și alte două efecte particulare ale adsorbției: 1) *histereza* izotermelor de adsorbție și desorbție și 2) *discontinuitatea* structurii fine a adsorbanților.

1. Fenomenul de histereză constă în formarea unei „bucle" sau „lentile" la izotermele de tipul 4, între izoterma adsorbției propiu-zise și izoterma desorbției aceluiași sistem, în domeniul trecerii de la stratul monomolecular la straturile mai groase (fig. VII.22). Teoria condensării capilare este legată de acest fenomen și istoric. Teoria condensării capilare a fost propusă de R. Zsigmondy tocmai în scopul de a explica histereza de adsorbție cu ajutorul histerezei unghiului de racord (v. Cap.VI.A).

Ulterior s-au făcut și alte sugestii în legătură cu cauzele acestui fenomen[1]). Dintre acestea, mai interesante sînt ipotezele lui A. G. Foster (1932), L. H. Cohan (1938) și J. W. Mc Bain (1935), care admit, respectiv, formarea unor meniscuri inelare (cilindrice) și sferice, sau condensarea în capilare închise în formă de „călimară" (fig. VII.23).

[1]) În unele cazuri, variația unghiului de racord (θ) a fost verificată experimental, independent de fenomenul adsorbției. Astfel, pentru parafină-apă, $\theta = 111°$ la „înaintare" și 89° la retragerea (desorbția) stratului de lichid depus pe suprafața respectivă.

Scanned with OKEN Scanner

Problema este complicată de faptul că și histereza însăși este de mai multe feluri, în special, ea poate fi reversibilă (fig. VII.22, curba *1*) sau ireversibilă (curba *2*). Fiind legată de condensarea capilară, problema histerezei nu poate fi deci soluționată definitiv decît prin găsirea unei funcții de structură explicite, a adsorbției, pentru toate tipurile de adsorbanți.

2. Discontinuitatea structurii fine apare tot la izotermele de desorbție, în același domeniu ca și histereza, sub forma unor trepte de presiune constante, observate prima dată de J. Allmand și P. Buragge (1929).

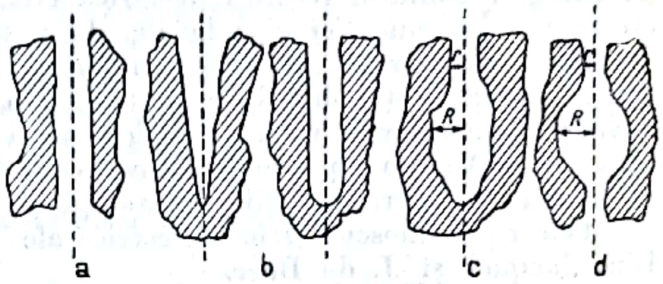


Fig. VII.23. Diferite forme de pori capilari ai adsorbanților simpli: deschiși (*a*) și închiși (*b*); în formă de „călimară", închiși (*c*) și deschiși (*d*).

Presiunea de echilibru a desorbției fiind constantă de-a lungul treptelor respective (fig. VII.24), D. Rădulescu și S. Țilenschi au dedus că și raza capilarelor r corespunzătoare relației (VI.2), trebuie să fie constantă. De aici autorii au calculat apoi razele moleculare r_M ale lichidelor adsorbite conform relației:

$$r_n = nr_M \qquad \text{(VII.37)}$$

prin care le postulează că raza capilarelor de lichid trebuie să fie un multiplu întreg n al razelor moleculare r_M.

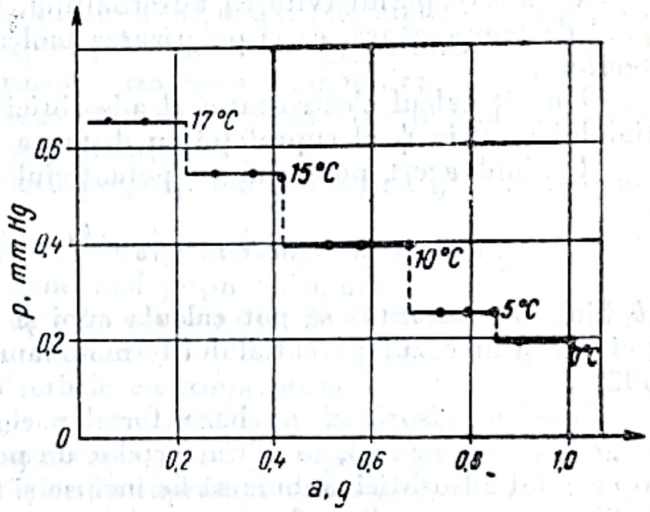


Fig. VII.24. Izobarele de desorbție izotermă ale $C_6H_5CH_2Cl$ adsorbit pe cărbune activ la cinci temperaturi diferite.

Fenomenul prezintă încă trei caracteristici observate de autorul acestei lucrări:

— Rația de discontinuitate a capilarelor (diferența dintre două raze capilare, succesive) calculată după relațiile (VI.2) și (VII.37) este și ea constantă, dar egală numai cu raza sferei de protecție moleculară ($r_{n+1} - r_n = r_M$).

— Discontinuitatea încetează totdeauna (la toate lichidele și la toți adsorbanții) la capilarele cu raze mai mari decît 9—10 raze moleculare ($r_n \leqslant 10\, r_M$).

— Rația de discontinuitate se menține constantă numai pînă la o rază capilară de minimum 4 raze moleculare ($r_n \geqslant 4\, r_M$).

Discuția acestor efecte nu a dus, încă, la o concluzie generală definitivă. Din aceeași cauză ca și histereza, efectele de mai sus nu pot fi explicate mulțumitor și cantitativ, pînă la stabilirea unei funcții de structură, explicite, a adsorbției.

Curbele de structură stabilite pînă acum doar empiric trebuie ele însele să fie explicate.

Scanned with OKEN Scanner

f. Teoria electrică a adsorbției și alte teorii. Fenomenul adsorbției poate fi datorit, în principiu, tuturor forțelor intermoleculare, deoarece teoria termodinamică generală a adsorbției nu limitează cauza acestui fenomen la forțele cinetice-mecanice de care s-a ținut seamă în considerațiile precedente.

Generalizînd teoria lui Gibbs, W. O s t w a l d stabilește că „orice formă de energie: chimică, termică, electrică etc., care poate fi micșorată printr-o creștere a concentrației superficiale, dă naștere fenomenelor de adsorbție".

La § 1 s-a arătat că marea majoritate a forțelor din care se calculează energia de adsorbție sînt forțe electrice. Un caracter electric deosebit are adsorbția particulelor și a adsorbanților polari sau ionici, dar ea poate fi de natură electrică și pe suprafețele dielectricilor (de ex. pe cărbune), prin prezența defectelor sau eterogenităților suprafeței.

Cele mai cunoscute teorii electrice ale adsorbției sînt teoriile lui B. V. Ilin, Jacquet și J. de Boer.

Ecuația adsorbției electrostatice se poate exprima după Ilin, cu relația (E. Hückel):

$$\lg \Gamma = a + b\,(\varepsilon - 1) - \lg\,(\varepsilon - 1),$$

în care ε este permitivitatea adsorbatului, iar a și b sînt constante care depind de temperatură, ca și polarizarea moleculelor, pe care se bazează această teorie.

Un alt calcul electrostatic al adsorbției se poate face din variația potențialului electric ψ al suprafeței cu distanța x la suprafețe.

Egalînd acest potențial cu potențialul de adsorbție:

$$\psi_{el} = \psi_0\, e^{-bx} = RT \ln \frac{p}{p_s}$$

(b fiind o constantă) se pot calcula apoi și celelalte caracteristici ale adsorbției, ca și în cazul potențialului termodinamic (J. d e B o e r și Z w i c k e r, 1929).

Studiul adsorbției pe baza forțelor electrostatice moleculare a demonstrat de asemenea că, în afara forțelor de polarizare (Coulomb) și de repulsie, în calculul adsorbției trebuie să fie incluse și forțele apărute din deviațiile oscilațiilor scurt periodice ale electronilor interni. Aceste forțe, spre deosebire de toate celelalte, au o rază de acțiune mult mai mare și pot să explice raza mare de acțiune a suprafețelor adsorbante, fiind verificate și experimental, prin adsorbția substanțelor cu atomi marcați (I m r e, 1937).

Cum între toate aceste forțe nu este o delimitare precisă, calculul exact al adsorbției trebuie făcut luînd în considerare toate cele patru categorii de forțe:

1) forțe van der Waals (nepolare), 2) forțe de polarizare (Coulomb), 3) forțe de repulsie și 4) forțe mecanic-cuantice interne.

Anomaliile adsorbției scot uneori în evidență unele sau altele dintre aceste forțe, dar imaginea completă a adsorbției trebuie să cuprindă întotdeauna toate aceste forțe.

Astfel, forțele de polarizare se manifestă în special la adsorbția primului strat, prin creșterea căldurii de adsorbție, această creștere datorindu-se aproape exclusiv eliberării energiei electrostatice de legătură cu suprafața adsorbantului.

Pe suprafețele eterogene apar totdeauna cel puțin două categorii de „puncte active", și anume : punctele care dau naștere adsorbției mobile (van der Waals), în care moleculele se mișcă independent una de alta, și punctele care dau naștere adsorbției localizate specifice, sau orientate. Punctele active pentru adsorbția van der Waals nu sînt active pentru adsorbția electrostatică, și invers.

Această însumare a celor două feluri de adsorbție este, după unii autori, cauza pentru care izotermele de adsorbție nu sînt discontinue pe tot parcursul lor, cum cere relația (VII.37). Numai izotermele adsorbției van der Waals, simple, trebuie să fie discontinue pe tot parcursul lor.

Un caz, de asemenea deosebit de toate celelalte, este acela al adsorbției pe *metale*.

În acest caz, suprafața fiind conductoare, atracția dipolului indus de stratul dublu al metalului are loc direct, pe baza „regulii imaginii în oglindă" (fig. VII.25).

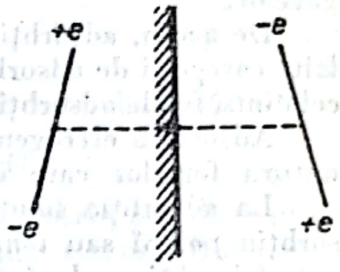


Fig. VII.25. Atracția unui dipol de către o suprafață conductoare (regula „imaginii în oglindă").

În cazul adsorbției pe metale s-au observat o serie de anomalii care prezintă o importanță deosebită în aplicațiile metalelor la cataliză :

— adsorbția pe metale nu urmează izoterma Langmuir;

— proprietățile stratului de adsorbție sînt modificate totdeauna și de acțiunea substratului (interiorul metalului);

— energia de adsorbție nu variază proporțional (liniar) cu gradul de ocupare al suprafeței;

— straturile de adsorbție se pot forma și la temperaturi înalte;

— muchiile metalelor au o acțiune mai puțin obișnuită.

Cele mai importante fapte pe care le-a scos în evidență teoria electrostatică a adsorbției sînt deci :

— variația potențialului de adsorbție cu *temperatura*;

— existența forțelor moleculare cu *mare rază de acțiune*;

— existența *punctelor active de mai multe feluri* pe suprafața adsorbanților;

— caracterul deosebit al adsorbției pe suprafața *metalelor*.

De aceste fapte se face uz, în special, la aplicațiile adsorbției la *cataliză* și *chemosorbție*.

Forțele electrice se manifestă, de altfel, deopotrivă de mult și în alte fenomene chimice-coloidale, cum sînt fenomenele de coagulare, fenomenele de agregare a moleculelor etc. Ele demonstrează că nu există, de fapt, nici o limită precisă între fenomenele chimice, fenomenele de agregare și fenomenele de adsorbție.

§ 5. ADSORBȚIA ETEROGENĂ (II). ADSORBȚIA ETEROGENĂ A SOLUȚIILOR ȘI ADSORBȚIA CROMATOGRAFICĂ

a. Adsorbția soluțiilor (adsorbția lichid-solid). Adsorbția eterogenă a soluțiilor urmează, în general, și legile adsorbției omogene (de ex. regula Traube-Duclaux) și pe ale adsorbției eterogene (de ex. izoterma de adsorbție VII.9), deoarece, venind în contact cu un adsorbant solid, la suprafața liberă a soluției

Scanned with OKEN Scanner

(lichid-gaz) se mai adaugă, în acest caz, și suprafața de separație solid-soluție, care este mult mai mare și devine sediul principal al adsorbției.

Studiul adsorbției eterogene a soluțiilor este însă mai dificil decît al adsorbției gazelor. În acest caz, adsorbția celei de-a doua componente a amestecului (dizolvantul) nu mai poate fi neglijată, cum a fost neglijată în cazul gazelor.

De aceea, adsorbția eterogenă a soluțiilor a fost explicată în urma celorlalte categorii de adsorbții, cu toate că, așa cum s-a arătat la § 1, aceasta a fost cel dintîi fel de adsorbție cunoscut și aplicat încă de la începutul secolului trecut.

Adsorbția eterogenă a soluțiilor poate să fie și ea *fizică* sau *chimică*, după natura forțelor care o determină.

La adsorbția soluțiilor are loc un caz deosebit al adsorbției chimice, adsorbția *polară* sau *ionică*, a soluțiilor de electroliți.

Adsorbția polară se împarte, la rîndul ei, în *adsorbție polară simplă* (sau disociantă) și *adsorbție de schimb* (sau reacție de permutație), după cum ionii adsorbiți înlocuiesc sau nu ionii proprii ai adsorbantului.

În primul caz (al adsorbției polare, simple sau disociate), ionii din soluție care au fost adsorbiți sînt înlocuiți de alți ioni din aceeași soluție, care se descompune — ca urmare — chimic, prin adsorbție. Cazul cel mai frecvent al adsorbției polare simple, disociante, este acela al reacțiilor cu ionii apei, fapt pentru care această adsorbție se mai numește și *adsorbție hidrolitică* (de ex. adsorbția sărurilor pe cărbunele de zahăr pur și pe adsorbanți cristalini).

Adsorbția de schimb, în care adsorbatul schimbă ionii săi cu ionii proprii ai adsorbantului în proprorție stoechiometrică, este un caz limită al adsorbției polare și, deci, o adsorbție tipic chimică. De aceea, se va trata la § 6, la adsorbția specifică, în același timp cu adsorbția chimică propriu-zisă sau chemosorbția (adsorbția chimică ireversibilă).

Se va observa, însă, că toate aceste numiri și clasificări ale adsorbției nu sînt rigide, adsorbția fiind aproape întotdeauna și fizică și chimică. Numai caracterul preponderent al uneia dintre aceste două feluri de adsorbție poate decide asupra numirilor care se dau, curent, adsorbției.

Adsorbția mediului (lichid) soluțiilor, care, în acest caz, are un rol important, a fost numită și *liosorbție*.

Liosorbția fiind însoțită, implicit, de o scădere a concentrației solvatului în stratul de adsorbție, este, în același timp, și o adsorbție negativă, conform definiției care s-a dat acestui fel de adsorbție la § 1.

Din cauza liosorbției, adsorbția reală nu se poate determina numai din variația concentrației soluției (dacă soluția se adsoarbe, de exemplu, ca atare, atît dizolvantul cît și solvatul fiind adsorbiți în aceeași proporție, concentrația soluției nu se modifică de loc).

Adsorbția determinată numai din variația concentrației soluției se numește *adsorbție aparentă.*

Adsorbția reală se determină și din concentrația adsorbatului din adsorbant.

Matematic, aceste mărimi se definesc în modul următor:

Fie n_{a_1} și n_{a_2} concentrațiile dizolvantului și solvatului și n_{s1} și n_{s2} concentrațiile acelorași componente în stratul de adsorbție s.

Fracția molară a componentului 2, înainte de adsorbție este :

$$x_2 = \frac{n_{a_2}}{n_{a_1} + n_{a_2}}$$

și după adsorbție :

$$x_2' = \frac{n_{a_2} - n_{s_2}}{n_{a_1} + n_{a_2} - (n_{s_1} + n_{s_2})}.$$

Cu aceste relații de definiție, adsorbția aparentă este diferența :

$$x_2 - x_2' = \Delta x_2 = \textit{adsorbție aparentă.}$$

În cazul în care stratul de adsorbție este monomolecular adsorbția reală se poate calcula în funcție de suprafață (sau de numărul locurilor acestui strat).

Prin urmare :

$$n_s = n_1 + n_{s_2}$$

și adsorbția reală a componentului 2 este :

$$n_{s_2} = n_{a_2}(1 - n_2 x_2') + n_s x_2',$$

de unde se poate calcula și adsorbția dizolvantului n_{s_1}, cunoscînd că :

$$x_1 = 1 - x_2.$$

Cînd n_{s_1} este egal cu zero (sau foarte mic) :

$$x_2 - x'_2 = \textit{adsorbția reală.}$$

Din cauza liosorbției, valoarea adsorbției reale nu se poate cunoaște decît în cazuri particulare, cum este cazul limită de mai sus ($n_{s_1} \to 0$) și adsorbția din soluție are un aspect foarte variat, de la caz la caz. În general, izoterma adsorbției aparente trece printr-un maxim și se transformă, la concentrații mari în adsorbție negativă, care trece, de asemenea, printr-un maxim (maxim de adsorbție reală), ca în fig. VII.26 (curba *2*).

Rolul adsorbției aparente se poate evidenția efectuînd adsorbția pe un adsorbant saturat în prealabil cu dizolvantul respectiv (de ex. cărbune activ umed). În acest caz, izoterma adsorbției poate lua forma clasică pe care o are adsorbția gazelor (curba *1* din fig. VII.26).

Adsorbția eterogenă nepolară a soluțiilor este, în general, reversibilă, decurge într-un timp scurt (în caz contrar are loc fie o absorbție, fie chemosorbție) și este condiționată de trei factori principali : 1) cantitatea de adsorbant m, 2) concentrația adsorbatului din soluție x și 3) temperatura t.

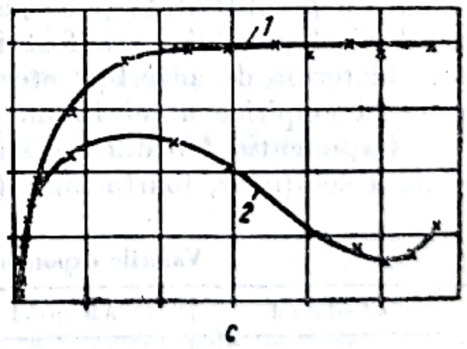


Fig. VII.26. Izoterma de adsorbție a soluțiilor apoase de acid acetic pe cărbune activ :

1 — izoterma adsorbției reale pe adsorbant saturat în prealabil cu dizolvant (apă); *2* — izoterma adsorbției aparente pe adsorbant uscat; după M. Dobine (1937).

Toate cazurile adsorbției soluțiilor se pot grupa în șapte tipuri principale, stabilite de W. Ostwald și Izaguirre, ale căror izoterme sînt redate în fig. VII.27.

Tipul *6* este tipul cel mai general. Maximul adsorbției care apare pe această izotermă cum și pe izotermele de tipurile *3*, *4* și *5* a fost explicat, de aceeași autori,

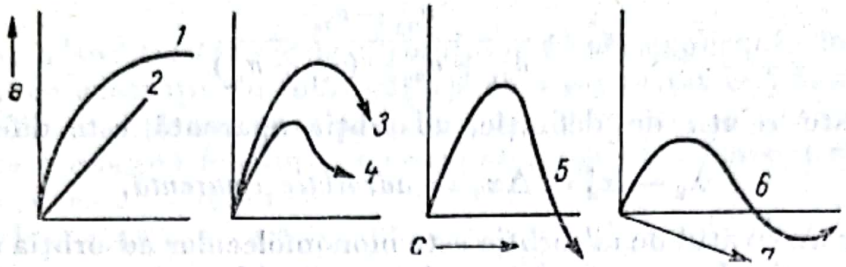


Fig. VII.27. Cele șapte tipuri ale izotermelor de adsorbție eterogenă a soluțiilor după W. Oswald și Izaguirre.

printr-o creștere a suprafeței adsorbantului (dispersare), care încetează la atingerea maximului respectiv. Tipul *7* reprezintă cazul adsorbției negative (în soluțiile cele mai concentrate), iar tipurile *1* și *2*, adsorbție simplă (Freundlich).

Aspectul complicat al izotermelor este determinat de influența reciprocă, simultană, a celor trei componente ale sistemului: adsorbantul, adsorbatul, și dizolvantul respectiv.

Adsorbantul influențează adsorbția prin mărimea, forma și natura suprafeței. Se deosebesc (cum s-a arătat și la § 1) trei feluri principale de suprafețe: 1) *suprafața de ordinul întîi*, în care suprafața externă a adsorbantului adsoarbe cea mai mare cantitate de adsorbat, 2) *suprafața de ordinul al doilea*, în care rolul principal îl joacă capilarele submicroscopice ale adsorbantului și 3) *suprafața de ordinul al treilea*, în care rolul principal în adsorbție îl au capilarele amicroscopice ($< 0{,}1\ \mu$).

Adsorbatul este cu atît mai mult adsorbit cu cît este mai tensioactiv. De aceea, adsorbția apolară urmează și regula lui Traube (§ 2). Bazele și acizii liberi sînt adsorbiți, în general, mai mult decît sărurile corespunzătoare.

Dizolvantul mărește adsorbția substanței dizolvate cu atît mai mult cu cît are o permitivitate și o tensiune superficială mai mare. Totuși, pînă acum, rolul dizolvantului nu a fost încă bine lămurit în toate cazurile.

Izoterma de adsorbție eterogenă a soluțiilor se poate formula cu ajutorul ecuației empirice a lui Freundlich (VII.22).

Exponentul $1/n$ din această relație variază, însă, în cazul adsorbției eterogene a soluțiilor, foarte mult (v. tabela VII.10).

TABELA VII.10

Valorile exponentului $1/n$ din ecuația lui Freundlich

Adsorbantul	Adsorbatul	$1/n$	Autorii determinărilor
Acid silicic-apă	Albastru metil	0,11	Pelet și Grand (1907)
Kiselgur-apă	Acid sulfuric	0,22	J. v. Bemmelen (1881)
Cărbune animal-apă	Acid butiric	0,30	Freundlich (1907)
Cărbune animal-apă	Acid propionic	0,394	Freundlich (1907)
Cărbune animal-apă	Acetonă	0,52	Michaelis și Rona (1909)
Alumină-apă	Clorură de amoniu	0,61	Ishizaka (1913)

O izotermă semiempirică a adsorbției soluțiilor este izoterma Kroecker. La această izotermă se ajunge plecînd de la ecuația diferențială :

$$(dx/dm) = K(c_0 - x) \qquad \text{(VII.38)}$$

prin care se admite că adsorbția relativă (dx/dm) scade direct proporțional cu concentrația soluției $(c_0 - x)$. Integrînd ecuația precedentă se obține izoterma Kroeker :

$$\frac{x}{m} = \frac{c_0(1 - e^{-Km})}{m}. \qquad \text{(VII.39)}$$

După această izotermă, adsorbția variază, cum se vede, liniar cu concentrația, ceea ce este valabil numai într-un anumit interval al adsorbției, ca și în cazul izotermei lui Freundlich.

O altă ecuație cunoscută a adsorbției amestecurilor binare, care se verifică, uneori, la adsorbția soluțiilor este ecuația lui Williams, demonstrată mai recent de E l t o n (1951). Cunoscînd stratul de adsorbție saturat după formarea primului strat monomolecular, adsorbția unui amestec format din $n = n_1^{(0)} + n_2^{(0)}$ moli trebuie să urmeze relația :

$$\frac{n_1^{(s)}}{(n_1^s)^\circ} + \frac{n_2^{(s)}}{(n_2^s)^\circ} = 1, \qquad \text{(VII.40)}$$

în care $(n_1^{(s)})^\circ$ și $(n_2^{(s)})^\circ$ reprezintă adsorbțiile componentelor independente ale amestecului și $n_1^{(s)}$ și $n_2^{(s)}$ — adsorbțiile acelorași componente în amestec. La ecuația (VII. 40) se poate ajunge în modul următor :

Prin ipoteză, suprafața totală S a adsorbantului este :

$$S = n_1^{(s)} S_1 + n_2^{(s)} S_2,$$

S_1 și S_2 fiind suprafețele specifice moleculare ale celor două componente. Pentru componentele independente se poate scrie, de asemenea :

$$S = (n_1^s)^\circ S_1 = (n_2^s)^\circ S_2,$$

pe care, înlocuindu-le în relația precedentă se ajunge tocmai la prima ecuație (W i l l i a m s).

Ecuația (VII. 40) se poate rezolva, fiind o ecuație cu două necunoscute, scriind și a doua ecuație sub forma :

$$\frac{n \cdot \Delta N_1}{m} = n_1^{(s)} N_2 - n_2^{(s)} N_1,$$

(m fiind masa adsorbantului) între adsorbțiile $n_{1,2}^{(s)}$ și fracțiile molare corespunzătoare $(N_{1,2})$ ale componentelor rămase în soluție după adsorbție ($\Delta N_1 = N_1^0 - N_1$ reprezintă variația concentrației primului component, după adsorbție).

Izoterma cea mai generală a adsorbției nepolare se obține plecînd de la izoterma stratului monomolecular (L a n g m u i r).

Scanned with OKEN Scanner

Fie ecuația (VII.9) sub forma cea mai simplă :

$$\theta = \frac{x}{b + x} \tag{VII.41}$$

unde

$$x = \frac{p}{p_\infty} \; ; \; b = e^{\Delta\varphi/RT}{}^{1)} \text{ și } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}.$$

În soluție, variația energiei libere $\Delta\varphi$ este egală cu variația potențialului chimic $\Delta\mu$ și deci :

$$b = \exp\,(\Delta\mu/RT).$$

Cu aceste notații, ecuația (VII.9) se scrie sub forma :

$$RT \ln \frac{x}{x_s} = \Delta\mu,$$

unde s-a notat, de asemenea, și :

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} = x_s$$

(unde indicele s se referă la parametrii stratului de adsorbție).

Pe de altă parte, potențialul chimic este dat, în cazul soluțiilor neideale, de relațiile (Guggenheim) :

$$\mu_1^E = Ax_2^2 \text{ și } \mu_2^E = A(1 - x_2)^2,$$

μ_1^E și μ_2^E fiind, respectiv, „excesele" potențialelor chimice ale dizolvantului și solvatului, iar A, o funcție de temperatură și presiune.

Scriind atunci ecuația (VII.9) pentru cele două componente ale soluției (x_1, x_2) și ținînd seamă de relația de definiție a excesului potențialului chimic :

$$\mu^E = RT \ln x,$$

se obține, efectuînd diferența valorilor rezultate :

$$RT \ln \frac{x_{s1}}{x_{s2}} = RT \ln \frac{x_1}{x_2} + \Delta\mu_{02} - \Delta\mu_{01} + \mu_1^E - \mu_2^E - (\mu_{s_1}^E - \mu_{s_2}^E)$$

unde s-a notat în mod convențional :

$$\mu_{01} - \mu_{os_1} = \Delta\mu_{01} \text{ și } \mu_{02} - \mu_{os_2} = \Delta\mu_{02}.$$

Aplicînd apoi, atît soluției cît și stratului de adsorbție s relațiile Guggenheim ale soluțiilor neideale, de tipul soluțiilor „simple" [relația (II. 19) din Anexă], se ajunge în final la relația generală :

$$x_{s_2} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} = -\frac{x_2}{(1-x_2)\exp[(\Delta\mu_{01} - \Delta\mu_{02}) + A(2x_2 - 1) - A_s(2x_{s2} - 1)/RT] + x_2} \tag{VII. 42}$$

---

[1]) La această expresie, mai simplă, a constantei b, se ajunge exprimînd presiunile prin valorile lor relative (x), ca mai sus. Astfel, în cazul izotermei BET, constanta b fiind $b = (a_1 b_i / b_1 a_i) e^{\Delta\varphi/RT}$, se obține pentru $i = 1$ tocmai valoarea arătată.

Scanned with OKEN Scanner

care este o „izotermă Langmuir modificată", în sensul că parametrul B din relația (VII.9) nu mai este, în acest caz, independent de compoziția sistemului.

Calculul concentrației superficiale x_{s_2} pe baza acestei izoterme se poate efectua numai prin aproximații succesive sau prin interpolare.

În soluții ideale, μ^E și, deci, A este totdeauna zero.

În acest caz, izoterma generală de mai sus se transformă într-o izotermă experimental simplă de tip Freundlich.

În cazul general, izoterma (VII. 42) dă patru tipuri de izoterme, redate în fig. VII.28, după cum urmează :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma = \Delta\mu_{01} - \Delta\mu_{02} &> 0 \text{ și } A > 0 \text{ (curba 1)} \\ \Delta\sigma &< 0 \text{ și } A < 0 \text{ (curba 2)} \\ \Delta\sigma &< 0 \text{ și } A > 0 \text{ (curba 3)} \\ \Delta\sigma &< 0 \text{ și } A < 0 \text{ (curba 4)} \end{aligned}$$

Aceste izoterme nu pot fi însă verificate experimental, decît în cazul concentrațiilor foarte mici. În celelalte cazuri, x_s nu se poate determina direct și atunci se determină numai adsorbția aparentă (Δx_2), conform relației (VII.41).

În acest scop, relația (VII.42) se transformă înlocuind concentrațiile relative x, prin concentrațiile simple în care este exprimată și ecuația (VII.41).

Curbele din fig. VII. 29 reprezintă, comparativ, izoterma adsorbției reale (linia întreruptă) în comparație cu izoterma adsorbției aparente (experimental; linia continuă) în cazul :

$$\Delta\sigma > A$$

Din această reprezentare rezultă că maximele și minimele adsorbției aparente sînt, într-adevăr, numai aparente.

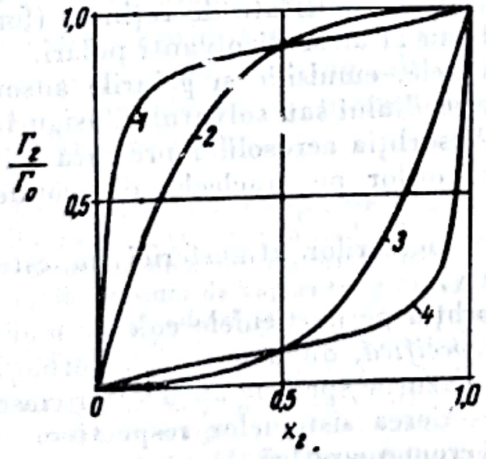


Fig. VII.28. Cele patru tipuri ale izotermei de adsorbție redate prin ecuația (VII.42).

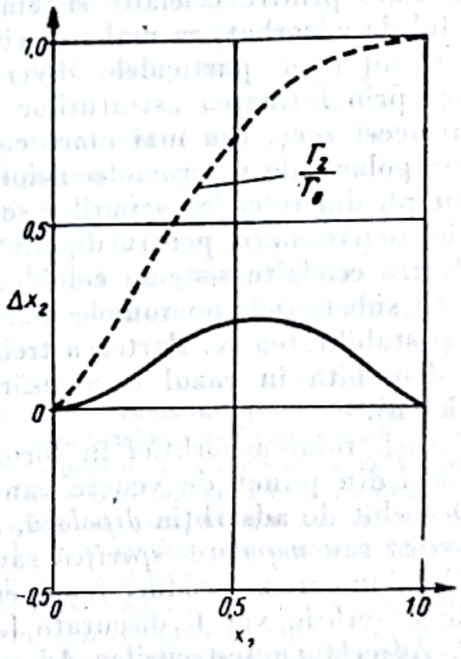


Fig. VII.29. Izoterma adsorbției aparente a soluțiilor determinate experimental (linia continuă) și izoterma adsorbției reale calculate conform relației (VII.42) (linia întreruptă).

Acest exemplu ilustrează foloasele pe care le pot aduce funcțiile de exces numai într-un singur caz, acela al adsorbției soluțiilor.

b. **Adsorbția soluțiilor coloide.** Adsorbția soluțiilor coloide pe adsorbanți se deosebește după felul soluției. Adsorbția solilor liofobi se comportă cu totul altfel decît adsorbția solilor liofili, din cauza neutralizării concomitente a sarcinii particulelor liofobe. De aceea, adsorbția coloizilor liofobi prezintă caracterele unei coagulări reciproce între adsorbant și sol (v. Partea a treia) și nu urmează izoterma de adsorbție, fiind uneori chiar independentă de concentrație.

Adsorbția particulelor liofobe (micele) este influențată de asemenea și de stratul de solvatare. La aceeași compoziție chimică a sistemului adsorbat-adsorbant, adsorbția coloizilor liofobi depinde de natura stratului de solvatare, fiind, în general, invers proporțională cu grosimea și cu sarcina electrică a acestui strat.

Adsorbția se reduce, în acest caz, la un simplu schimb al straturilor de solvatare, stratul de solvatare al particulelor fiind înlocuit de stratul de solvatare (stratul dublu) al adsorbantului. Electroliții străini au același rol la această adsorbție ca și la coagulare (v. Cap. VIII).

Adsorbția solilor liofili urmează aceleași legi și reguli ca și adsorbția soluțiilor micromoleculare, prezentînd numai deosebiri cantitative față de aceasta. La concentrații mici, adsorbția solilor liofili urmează izoterma de adsorbție generală a soluțiilor. Stratul de adsorbție al acestora are, însă, o structură și proprietăți, în special mecanice, cu totul deosebite de cele ale stratului de adsorbție simplu.

Adsorbția pe particule coloide și pe alte sisteme coloide. Datorită poziției lor intermediare printre celelalte sisteme disperse, coloizii pot avea în adsorbție atît rolul de adsorbat, ca mai sus, cît și pe acela de adsorbant.

Adsorbția pe particulele diverselor sisteme coloide asigură stabilitatea acestora prin formarea „straturilor duble".

În acest sens, cea mai mare capacitate de adsorbție o au coloizii liofili. Grupele polare ale macromoleculelor fiind izolate, neîncadrate într-o rețea ca ionii simpli din rețelele corpurilor solide, au o capacitate de reținere (forță de atracție) foarte mare, pentru dipolii apei sau ai altor dizolvanți polari.

Dintre celelalte sisteme coloide, spumele, emulsiile și gelurile adsorb cel mai mult substanțele micromoleculare ale mediului sau solvatului, asigurîndu-și astfel și stabilitatea (v. Partea a treia). Adsorbția aerosolilor prezintă o importanță deosebită în cazul condensării vaporilor pe nucleele de condensare (A i t k e n).

Totuși, rolul adsorbției în formarea meteorilor atmosferici nu este încă lămurit și din punct de vedere cantitativ.

Deosebit de adsorbția *dipolară*, adsorbția pe particulele coloide mai poate fi și *ionică* sau *nepolară*, *specifcă* sau *nespecifică*, după natura adsorbatului și a mediului în care se produce fenomenul. Cazurile speciale ale acestor clase diferite de adsorbție vor fi discutate la descrierea sistemelor respective.

c. **Adsorbția amestecurilor. Adsorbția cromatografică.** Dacă, într-un amestec de mai multe componente capabile să se adsoarbă, viteza de adsorbție se deosebește suficient de mult de la un component la altul, locul din coloana de adsorbant unde fiecare component al amestecului este adsorbit total va diferi și el, componentul cu cea mai mare viteză de adsorbție adsorbindu-se

Scanned with OKEN Scanner

la începutul coloanei și componentul cu viteza cea mai mică adsorbindu-se la sfîrșitul coloanei. În final va avea loc o separare a amestecului adsorbit pe zone de cîte un singur component (dacă, bineînțeles, condiția de viteză este îndeplinită), care pot apare chiar colorate diferit, dacă adsorbantul este incolor sau alb.

Acest efect interesant al adsorbției dinamice la soluții a fost descoperit, încă din anul 1906, de botanistul rus M. S. Ţ v e t. Ţvet a separat atunci pe această cale, colorantul verde al plantelor (clorofila) de ceilalți coloranți (xantofila, carotina), stabilind astfel și prima „cromatogramă" cunoscută (v. fig.VII.30). Pentru a obține această cromatogramă, Ţvet a utilizat ca adsorbanți : carbonat de calciu, amidon, zahăr și, mai ales, inulină, dizolvînd amestecul de coloranți respectiv în eter de petrol. Separarea cantitativă a amestecurilor prin adsorbția cromatografică nu a fost aplicată, însă, nici după descoperirea lui Ţvet, pînă la stabilirea adsorbției totale a gazelor și a vaporilor. Gazele și vaporii fiind mult mai difuzibili decît soluțiile, nu se pot separa cantitativ decît în cazul în care fiecare zonă de adsorbție fizică, reversibilă, formată ca mai sus, este urmată de o a doua zonă de adsorbție chimică, ireversibilă, care „protejează" zona precedentă. Această zonă suplimentară a adsorbției dinamice, pe care autorul acestei lucrări a denumit-o prima dată *strat activ*[1]), conține în general o cantitate mult mai mică de adsorbat (mai mică sau cel mult egală cu un strat monomolecular) și se desoarbe numai prin încălzire mai puternică, sau prin dezlocuire chimică, nefiind izoterm reversibilă, ca zonele cromatografice propriu-zise.

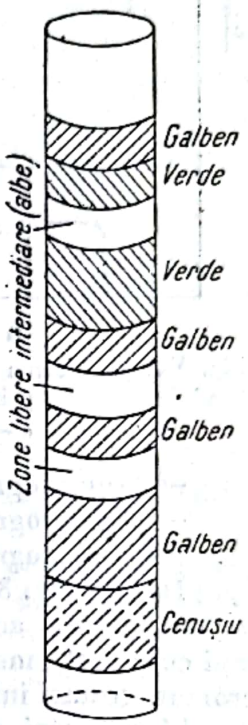


Fig. VII.30. Cromatograma coloranților verzi ai plantelor (Ţvet, 1906).

Separarea cromatografică, aplicată astăzi tuturor substanțelor lichide sau gazoase, este de două tipuri principale. Pe lîngă *cromatografia* simplă de *adsorbție*, separarea cromatografică se mai poate efectua și prin dizolvare sau prin *repartiție* între o fază mobilă (gaz sau lichid) și o peliculă dintr-un alt lichid depusă în prealabil pe adsorbant. Acest procedeu diferit se numește *cromatografie de repartiție* și este, de asemenea, foarte răspîndit.

[1]) Adsorbția totală a vaporilor a fost stabilită experimental, prima dată, de către D. R ă d u l e s c u și autor, în anul 1935, prin măsurarea tensiunilor de vapori saturanți ai substanțelor desorbite dinamic. Autorii citați au propus atunci o nouă metodă de determinare a celor mai mici tensiuni de vapori (v. § 3), bazată pe adsorbția dinamică totală a impurităților din orice substanță adsorbită. Separările cromatografice ale gazelor care s-au efectuat după aceea (1937), au la bază și ele același efect al adsorbției dinamice totale, necunoscut înaintea cercetărilor noastre. Iată spre confirmare concluzia pe care am tras-o de pe urma constatărilor făcute (1935 l. c. p. 324) : „Ar părea curios și la prima vedere este chiar de mirare, că această metodă deosebit de simplă și precisă (metoda determinării tensiunii de vapori prin desorbție), n-a fost pusă la punct cu mult mai înainte. Noi considerăm că aici nu este decît o consecință a opiniei curente (în 1935) că adsorbția cu cărbune activ nu este decît un fenomen *cantitativ* în coloanele de lungime relativ mică. Această ipoteză a fost întărită și generalizată de aparenta valabilitate a formulei lui Mecklemburg, a cărei inexactitate noi am dovedit-o în nota precedentă (l. c. pag. 313 și urm.)"

Formarea stratului activ în fiecare pătură de adsorbant reiese clar din fig. VII. 6.

Scanned with OKEN Scanner

Cromatografia de adsorbție se poate efectua „în coloană", ca în procedeul original al lui Țvet, sau pe hîrtie.

Cromatografia de adsorbție pe coloană se clasifică, la rîndul ei, după metoda de separare a componentelor sau de developare a cromatogramei, în :

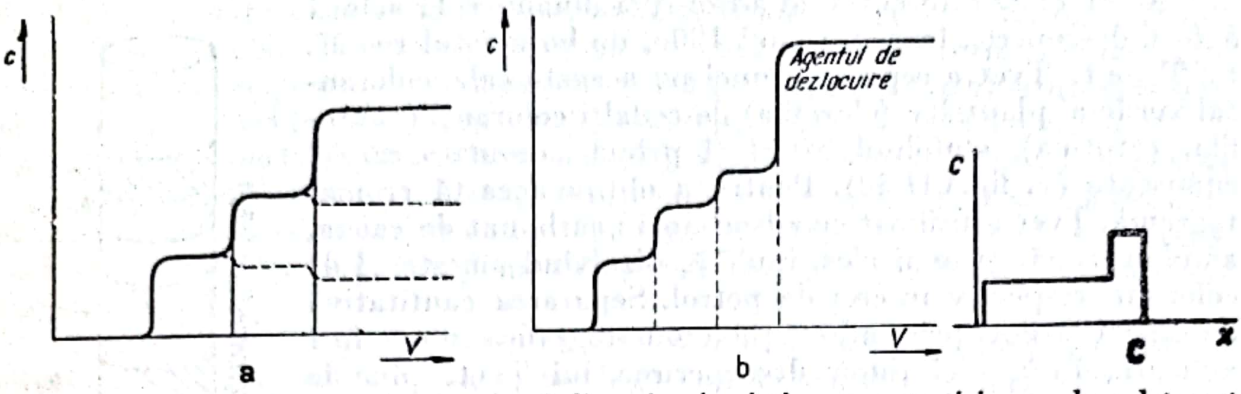


Fig. VII.31. Forma izotermelor desorbției dinamice (variația concentrației cu volumul trecut prin coloană) în cele trei metode de analiză cromatografică :
a — analiza frontală; *b* — analiza prin dezlocuire; *c* — analiza prin eluție.

— cromatografie frontală;
— cromatografie prin eluție și
— cromatografie prin dezlocuire.

În fig. VII. 31 sînt reprezentate curbele de variație a adsorbției amestecurilor cu volumul acestora în cele trei metode cromatografice. Dintre acestea, cea mai cunoscută metodă este cromatografia prin eluție, care constă în developarea cromatogramei inițiale de adsorbție, prin desorbție cu un dizolvant pur (eluant) de obicei însuși dizolvantul amestecului (soluției) inițial.

Cromatografia frontală și cromatografia prin dezlocuire (cu soluția altei substanțe care dezlocuiește substanța adsorbită) se aplică numai în cazuri speciale.

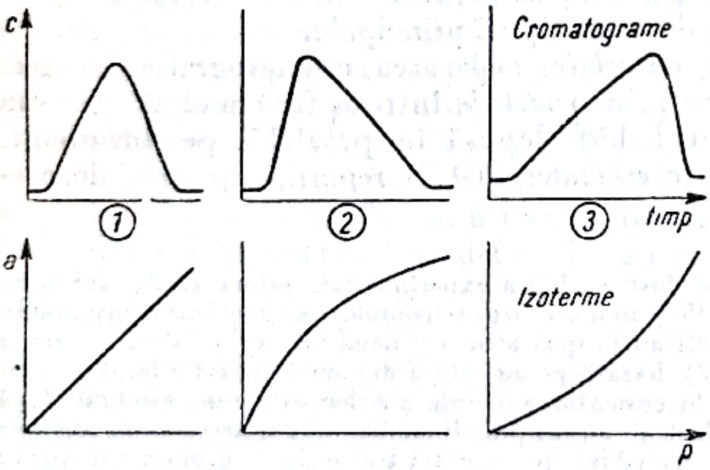


Fig. VII.32. Dependența formei cromatogramelor de eluție de tipul izotermei de adsorbție :
1 — adsorbția fizică; *2* — adsorbție după tipul 1 de izotermă BET; *3* — adsorbție după tipul 3 de izotermă BET.
Toate cromatogramele au forma curbei erorilor.

Curbele cromatografiei prin eluție au o formă caracteristică, dependentă de tipul izotermei de adsorbție (fig. VII.32). Relația dintre deplasarea L a unei benzi cromatografice cu lățimea l — care a ajuns la echilibru, atunci cînd este străbătută de un volum V de soluție — și izoterma de adsorbție f (c) se stabilește simplu. La echilibrul adsorbției dinamice, adsorbția trebuie să fie egală cu cantitatea de substanță cedată de curentul soluției (amestecului), adică :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial l}\right)_V \cdot \mathrm{d}l\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_L \cdot \mathrm{d}l\,\mathrm{d}V,$$

unde $\left(\frac{\partial c}{\partial l}\right)_V$ și $\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_L$ sînt, respectiv, variația concentrației amestecului cu lungimea coloanei pentru o unitate de volum a soluției (V = const) și variația adsorbției x cu volumul soluției pe unitatea de lungime (l = const).

Din ecuația precedentă se obțin apoi, succesiv, relațiile evidente :

$$\frac{\partial c}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial l} = \frac{\partial x}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial V}$$

sau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial l}\right)_c = \frac{\partial x}{\partial c}$$

și deoarece

$$\frac{\partial x}{\partial c} = f'(c)$$

rezultă :

$$\left(\frac{\partial l}{\partial V}\right)_c = -\frac{1}{f'(c)}. \qquad \text{(VII. 43)}$$

Deci, „deplasarea benzilor cromatografice $\left(\frac{\partial l}{\partial V}\right)$ variază invers proporțional cu panta izotermei de adsorbție".

Pe baza relației (VII.43), adsorbția cromatografică se poate aplica și la stabilirea izotermei de adsorbție a diferitelor componente dintr-o soluție, și reciproc (fig. VII. 33). Din această relație rezultă că, atunci cînd panta izotermei de adsorbție este constantă sau variază exponențial (după izoterma de tipul 3, BET), deplasarea benzilor cromatografice este invers proporțională cu adsorbția.

Practic, viteza de deplasare a benzilor cromatografice u se calculează din viteza liniară v a soluției, la intrarea în coloană, concentrația acesteia c, adsorbția x și densitatea volumică (densitatea aparentă de umplere) a adsorbantului (ρ_a), cu relația :

$$u = \frac{vc}{x\rho_a}.$$

Pentru două substanțe diferite se calculează deplasarea relativă :

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{x_2}{x_1}.$$

Altă caracteristică generală a adsorbției cromatografice este constanta de repartiție cromatografică sau inversul acesteia, factorul de întîrziere R_F :

$$R_F = \frac{u_i}{v} \qquad \text{(VII. 44)}$$

(raportul dintre viteza componentului respectiv i și viteza liniară a fazei mobile prin coloană).

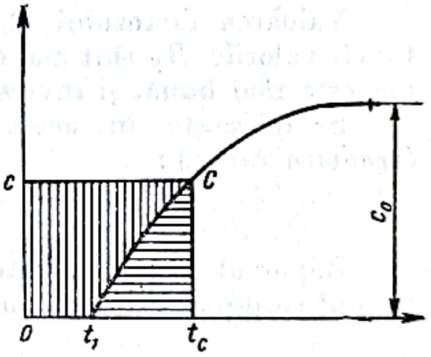


Fig. VII.33. Calculul grafic al izotermei de adsorbție din curbele cromatografice :

$$x = f(c) = \frac{Vc - \mu}{m}$$

unde x este adsorbția pe o cantitate m de adsorbant corespunzătoare punctului de concentrație c a adsorbantului (de pe cromatogramă); V — volumul total al soluției; μ — adsorbantul extras (eluat) pînă la timpul t_c care este egal cu aria triunghiului Ct_1t_c; Vc — aria dreptunghiului cOt_cC. Valoarea adsorbției $x = f(c)$ în punctul C este, deci egală cu suprafața haşurată vertical.

În cazul special al cromatografiei pe hîrtie, factorul R_F se exprimă prin raportul dintre deplasarea punctului celui mai concentrat al „petei" unui component l_i și deplasarea frontului fazei mobile măsurate de la linia lor de start l_L adică :

$$R_F = \frac{l_i}{l_L}. \qquad \text{(VII.45)}$$

Factorul R_F se mai exprimă, în general, pe baza relației sale de definiție, și cu ajutorul ariei secțiunilor : A, A_s și A_L reprezentînd respectiv secțiunea coloanei, partea din secțiune ocupată de faza staționară (adsorbat) și de faza mobilă, prin relația :

$$R_F = \frac{A_L}{A} \qquad \text{(VII. 46)}$$

sau, știind că :

$$A = A_L + \alpha A_s,$$

unde α este coeficientul de repartiție, se obține

$$R_F = \frac{A_L}{A_L + \alpha A_s},$$

relație care permite în cazul cromatografiei pe hîrtie, calculul factorului R_F, cunoscînd coeficientul de repartiție α și conținutul în apă al hîrtiei și determinînd raportul $\frac{A_L}{A_s}$ din raportul greutății hîrtiei în stare uscată și în stare îmbibată cu dizolvant.

Valoarea factorului R_F arată capacitatea de separare a unui amestec. Cu cît valorile R_F sînt mai diferite (v. tabelele VII.11 și VII.12), cu atît separarea este mai bună, și invers.

Se definește în acest sens și mărimea numită factor de separare (cromatografică) :

$$\alpha_{1,2} = \frac{R_{F_1}}{R_{F_2}}. \qquad \text{(VII.47)}$$

Raportul celor doi factori R_F este, în același timp, invers proporțional cu timpul corespunzător maximelor fiecărei cromatograme (v. fig. VII. 34).

TABELA VII.11

Factorii R_F ai zaharurilor metilate

Adsorbantul : hîrtie cromatografică
Faza mobilă : 5,6 p. butanol + 1 p. etanol + 4 p. apă

Substanța	R_F	Substanța	R_F
Maltoză	0,02	4-Metil-ramnoză	0,32
Glucoză	0,09	2-Metil-xiloză	0,38
4-Metil-galactoză	0,16	2-Metil-arabinoză	0,38
6-Metil-galactoză	0,18	2-Metil-fucoză	0,51
2-Metil-glucoză	0,22	4-Metil-ramnoză	0,57
2-Metil-galactoză	0,23	2,3-Dimetil-glucoză	0,57
6-Metil-glucoză	0,27	2,3,4-Trimetil-glucoză	0,85
Ramnoză	0,30		

TABELA VII.12

Factorii R_F ai unor ioni anorganici

Adsorbant : hîrtie impregnată cu 8-hidroxi-chinolină
Faza mobilă : dioxan

Ionul	R_F
Sb	0,00
Pb	0,69
Ni	0,79
Al	0,79
Cu	0,81
Co	0,94
Fe	0,99

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît cromatogramele au forma generală de clopot, din cauza difuziunii (în special în cazul gazelor), fiecărei substanțe îi va corespunde un maxim diferit și un t_{max} dat.

Se obține, deci, în continuare :

$$\alpha_{1,2} = \frac{R_{F_1}}{R_{F_2}} = \frac{t_{max_2}}{t_{max_1}}.$$

În funcție de valoarea t_{max} se pot calcula, de asemenea, și caracteristicile numite : număr total de talere teoretice NTT și înălțimea talerului teoretic ITT, analoge caracteristicilor coloanelor de distilare fracționată, după relațiile:

$$\text{ITT} = \frac{L(\Delta t_i)^2}{4\, t^2_{max}} \quad \text{și} \quad \text{NTT} = \frac{L}{\text{ITT}} = 4\left(\frac{t_{max}}{\Delta t_i}\right)^2,$$

în care s-a introdus, de asemenea, lungimea totală L a coloanei, și mărimea Δt_i, corespunzătoare distanței dintre cele două puncte de inflexiune ale „colopotului respectiv“ (fig. VII. 34).

La valoarea de mai sus a înălțimii unui taler teoretic ITT se ajunge direct pe baza relațiilor difuziunii :

$$D = \frac{(\Delta t_i)^2}{8\, t^2_{max}} L^2, \qquad \text{(VII. 48)}$$

fără a mai fi nevoie să se efectueze măsurători pe un amestec de comparație, ca în cazul distilării fracționate, deoarece, în separarea cromatografică, fiecare „undă“ a cromatogramei corespunde unui singur component.

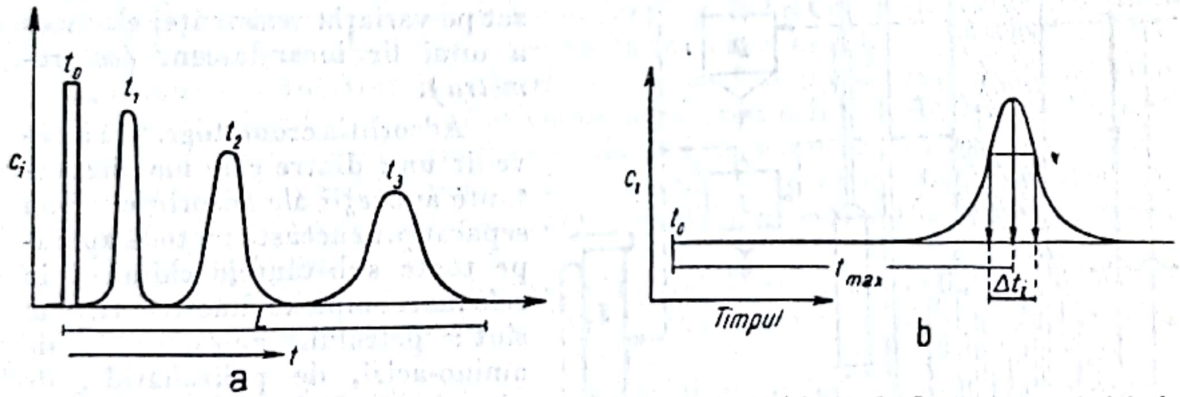


Fig. VII.34. Efectul de turtire a cromatogramelor prin eluție (*a*) și cele două caracteristici ale cromatogramelor (*b*) corespunzător punctelor de inflexiune : (Δt_i) și timpul corespunzător vîrfului cromatogramei (t_{max}).

În cazul special al cromatografiei de repartiție, factorul R_F se calculează și mai simplu. Scriind din nou condiția de echilibru sub forma :

$$u_i A_s c_1 = v A c_2$$

(cu condiția ca difuziunea și curgerea turbulentă să fie neglijabile în direcția de curgere) cum și legea lui Henry dintre fracțiile molare ale fazei staționare ($N_1 = c_1 V_1$) și fazei mobile ($N_2 = c_2 V_2$) :

$$\frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{c_1 V_1}{c_2 V_2} = \frac{p}{p_{0i} f_i}.$$

Înlocuind în ecuația de echilibru se obține :

$$\frac{u_i}{v} = R_F = \frac{A}{A_s} \cdot \frac{V_1}{pV_2} p_{0i} f_i,$$

unde p este presiunea fazei înconjurătoare, V_1, V_2 sînt volumele molare ale celor două faze (soluție sau adsorbant și gaz), iar p_{0i} și f_i sînt tensiunea vaporilor saturanți ai componentului i și factorul de activitate corespunzător acestui component (celelalte simboluri au aceeași semnificație ca în relațiile precedente).

Tehnica separării prin adsorbție și a analizei cromatografice implică, pe lîngă utilajul cromatografic propriu-zis (v. Adsorbție), și un utilaj special pentru detectarea fracțiunilor. La cromatografierea soluțiilor, aceasta se efectuează prin reacții chimice (de obicei de culoare) și analiza de fluorescență.

La cromatografierea gazelor, detectarea se face prin :

— determinarea densității (masei) ;

— determinarea emisivității flăcării ;

— determinarea conductivității termice.

Ultimul procedeu este cel mai răspîndit.

În acest scop se folosește un conductometru termic, special, bazat pe variația rezistenței electrice a unui fir incandescent *(catarometru)*.

Adsorbția cromatografică a devenit una dintre cele mai importante aplicații ale adsorbției. S-au separat prin această metodă aproape toate substanțele chimice din cele mai complexe amestecuri, cum sînt : petrolul, amestecurile de amino-acizi, de polizaharide, de vitamine, alcaloizi, amestecurile de oxizi ai pămînturilor rare, actinidele artificiale etc.

În industrie, cromatografia este aplicată atît sub forma cromatografiei de adsorbție care se poate efectua în instalații verticale, sau radiale, cît și sub forma cromatografiei de repartiție.

Separarea prin adsorbție la scară industrială a gazelor se efectuează, de asemenea, și prin combinarea cromatografiei cu procedeul „patului mobil“, ceea ce asigură efectuarea adsorbției și desorbției în mod absolut continuu, procedeul numindu-se „hipersorbție“ (fig. VII.35).

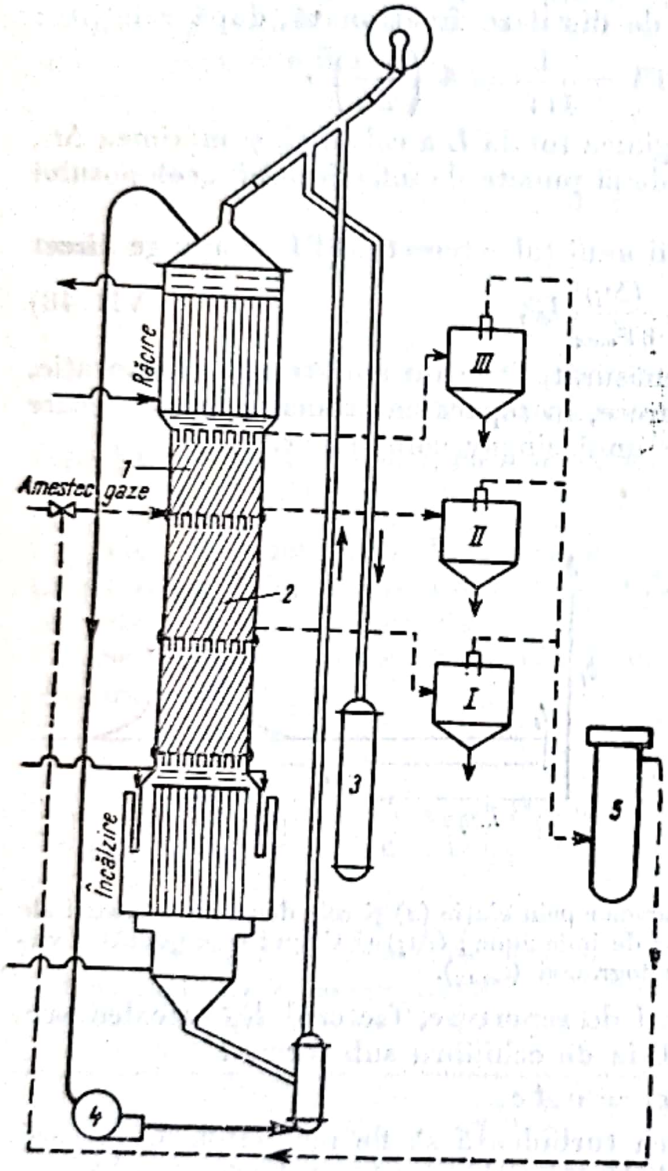


Fig. VII.35. Coloană de hipersorbție (schemă de funcționare) :

1 — zona de adsorbție ; *2* — zona de desorbție ; *3* — regeneratorul adsorbantului ; *4* — pompa de circulație a adsorbantului ; *5* — filtru electric de desprăfuire a gazelor ; *I, II, III* — recipiente de culegere a fracțiunilor corespunzătoare.

Cele mai importante domenii de aplicare industrială a cromatografiei sînt: industria organică de bază, industria chimico-farmaceutică, industria uleiurilor minerale și vegetale, industria grăsimilor și în tehnica nucleară.

6. ADSORBȚIA SPECIFICĂ. ADSORBȚIA DE SCHIMB ȘI CHEMOSORBȚIA

Deosebirea dintre adsorbția chimică și cea fizică se poate face, calitativ, după două criterii principale: după polaritate (semnul sarcinii) și după efectul termic.

Din aceste puncte de vedere, adsorbția chimică se împarte la rîndul ei în două categorii distincte:

— *adsorbția polară* sau ionică (electropozitivă și electronegativă), care poate avea loc fără schimb ionic cu adsorbantul sau cu schimb ionic (adsorbție de schimb);

— *chemosorbția* sau adsorbția izoterm-ireversibilă, ca urmare a unui efect termic foarte mare.

a. **Adsorbția polară fără schimb ionic.** Adsorbția polară, fără schimb ionic cu adsorbantul, prezintă, din punct de vedere aplicativ, industrial, mai puțină importanță, cea mai importantă categorie a adsorbției polare fiind adsorbția de schimb, care va fi tratată mai jos.

Adsorbția polară sau ionică, simplă, urmează două reguli generale, foarte cunoscute și des aplicate în chimia coloizilor; regula lui Coehn (tratată în Cap. V) și regula Fajans-Paneth-Hahn, care se formulează astfel:

„Un ion este adsorbit pe adsorbanți cu același tip de rețea, atunci cînd formează cu ionii adsorbantului o combinație greu solubilă sau slab disociată și se află în prezența unui număr mare de ioni de semn contrar".

Aceste reguli, valabile pentru ionii simpli, nesolvatați (sau nehidratați) pot fi neglijate în cazul ionilor solvatați, cînd ionul este adsorbit cu întreaga sa sferă de hidratare.

La adsorbția ionilor de același semn se stabilește, de asemenea, și o ordine de „tărie" a adsorbției, analogă seriilor de coagulare a solilor liofobi, numită *serie liotropă* [1].

Seriile liotrope ale adsorbției cationilor și anionilor, numite serii de dezlocuire, sînt următoarele:

$$Th^{4+} > Al^{3+} > H^{+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

$$\text{citrat} > \text{tartrat} > SO_4^{2-} > CH_3CO_2^{-} > Cl^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > J^{-} > CNS^{-}$$

Adsorbția polară simplă și regulile amintite au adeseori aplicații în chimia coloizilor și vor fi reluate la descrierea diferitelor sisteme (Partea a treia).

b. **Adsorbția de schimb.** Adsorbția de schimb, numită și reacție de permutație sau acțiune permutitică, este acțiunea exercitată de unii silicați naturali și sintetici, cum sînt: zeoliții, permutitul, silicatul de calciu (cimentul, betonul), siloxenul, rășinile sintetice schimbătoare de ioni etc., asupra apei naturale și asupra soluțiilor, constînd în înlocuirea unor ioni ai acestor soluții cu ionii adsorbantului sau ai „schimbătorilor de ioni" respectivi. Ionii schimbați pot fi

[1] v. Cap. VIII. § b.

Scanned with OKEN Scanner

cationi, anioni, sau de ambele categorii, după cum schimbătorul de ioni este *cationic* (cationit), *anionic* (anionit) sau *amfionic* (amfolit).

Adsorbția de schimb este un caz limită al adsorbției polare, avînd la bază o *reacție ionică*, ca și reacțiile ionice din soluții.

În același timp, adsorbția de schimb este și o categorie *a reacțiilor topochimice* (reacții de suprafață care se produc numai în anumite locuri, determinate, ale suprafeței).

Istoric. Adsorbția de schimb pe coloană, cum se efectuează în prezent și în industrie, a fost descoperită o dată cu adsorbția cromatografică, de către M. S. Țvet, în 1903. Totuși, încă din antichitate unii învățați materialiști considerau apele dulci provenind din apa de mare, prin filtrarea sărurilor acesteia cu pămînt, căruia i se atribuiau, astfel, calități filtrante („percolatur virus", Lucrețiu).

Această veche teorie, pe care o amintește și Aristoteles („Meteorologica", II, 2), a fost considerată de filosofii idealiști ca o dovadă de „lipsă a bazei experimentale în știința celor vechi".

În prezent se știe, însă, că foarte multe procese agrochimice se bazează tocmai pe acest „percolatur virus", descoperit de Th. Way în 1850.

Mai tîrziu, R. Gans a aplicat aceeași proprietate și la dedurizarea apei (1907), folosind în acest scop, pentru prima dată, și permutiții sintetici.

Exemple de adsorbție polară fără schimb și de adsorbție de schimb se cunosc în chimie de la separarea analitică a ionilor. Astfel, este cunoscut cazul $BaSO_4$, care adsoarbe fie ionii Cl^- (prin spălare în mediu acid), fie cationi Ba^{2+} în mediu alcalin, atunci cînd precipitatul respectiv este foarte dispersat (coloidal) și în prezența unui mare exces al ionilor respectivi. Tot astfel se cunoaște acțiunea de schimb pe care o exercită sticlele de reactivi asupra soluțiilor apoase de electroliți, capacitatea precipitatelor de $Mn(OH)_2$, $SiO_2 . nH_2O$ de a lega cationi, a precipitatelor de $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ de a fixa anioni etc.

Adsorbția de schimb este o adsorbție *specifică*, exercitîndu-se numai asupra ionilor de un anumit semn și de o anumită tărie; ea nu este reversibilă fizic, ca adsorbția nepolară, deoarece are la bază o reacție chimică propriu-zisă; adsorbatul fiind legat chimic (ionic) de adsorbant, nu poate fi desprins din acesta decît tot în urma unei reacții chimice de dezlocuire. Însăși izoterma adsorbției de schimb are o formă foarte turtită, apropiată de a unei reacții chimice obișnuite (fig. VII.36)

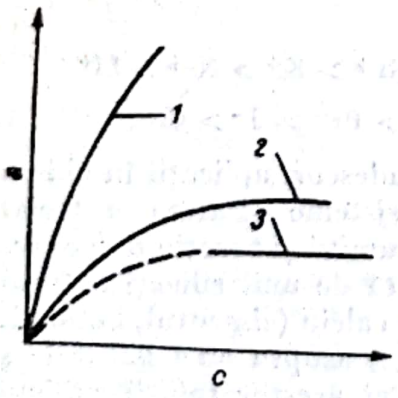


Fig. VII.36. Izoterme de adsorbție:
1 — nepolară; *2* — polară; *3* — echilibrul chimic eterogen.

Reacțiile de permutație au loc între macroionii ficși de pe suprafața adsorbantului, numiți și „grupe-ancoră" și ionii mobili ai adsorbatului („ioni-captură"). Ionii-ancoră sînt legați prin valențe principale de masa sau „matricea" adsorbatului și acționează numai electrolitic, nu și osmotic (spre deosebire de ionii simpli). Din această cauză, ionii captați sînt siliți să se orienteze spre punctele respective (active) ale suprafeței, adsorbția de schimb fiind o adsorbție *orientată punctual*, spre deosebire de chemosorbție care, deși este tot o adsorbție specifică orientată, este orientată *tridimensional*

Scanned with OKEN Scanner

(particulele adsorbatului pătrund în masa adsorbantului — catalizator —, unde capătă, în urma reacției, și o anumită *coordinare*).

Reacțiile de schimb se reprezintă prin reacții chimice simbolice nestoechiometrice (masa moleculară a macroionului nefiind cunoscută), sub forma generală

$$RH + MeA \longrightarrow RMe + AH$$
(schimb cationic)

$$ROH + MeA \longrightarrow RA + MeOH$$
(schimb anionic)

Aceste reacții sînt reacții de echilibru, ca și reacțiile ionice de dublu schimb. Echilibrul lor se poate exprima printr-o relație asemănătoare relației echilibrului ionic-coloidal, de membrană (D o n n a n), adică :

$$\ln D\overset{B}{\underset{A}{\downarrow}} = \ln\frac{f_B}{f_A} - \ln\frac{\bar{f}_B}{\bar{f}_A} + \frac{\pi}{RT}(\overline{V}_A - \overline{V}_B) \qquad \text{(VII.49)}$$

unde $D\overset{B}{\underset{A}{\downarrow}}$ este simbolul coeficientului de selectivitate (Gregor și Gluckauf), iar $\bar{f}$ și $\overline{V}$ sînt, respectiv, factorii de activitate și volumele parțial molare ale ionilor A și B în stare adsorbită (solidă).

În relația (VII. 49) intră, de asemenea, și mărimea π, presiunea de îmbibare a schimbătorului de ioni.

Coeficientul de selectivitate $D\downarrow$ nu poate fi calculat direct din relația (VII.49) din cauza necunoașterii factorilor de activitate a stării solide, dar poate fi calculat, într-o primă aproximație, pe baza echilibrului cinetic al adsorbției. Scriind conform ecuației (VII.9) :

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{D\overset{B}{\underset{A}{\downarrow}}}\frac{f_A[A^+]}{f_B[B^+]}, \qquad \text{(VII.50)}$$

unde $x_{A,B}$ sînt adsorbțiile celor doi ioni schimbați și celelalte simboluri au aceeași semnificație anterioară.

Coeficienții $D\overset{B}{\underset{A}{\downarrow}}$ variază foarte mult chiar la același schimbător, după natura ionilor, fiind cuprinși, de exemplu, pentru rășina de polistiren sulfonată, între 0,8 față de Li^+, 3 față de NH_4^+ și 42 față de Ca^{2+}.

Ionii schimbați pe un anumit schimbător se mai caracterizează, tot cinetic, prin mărimea numită *coeficient de autodifuziune* (B o y d, D i c k e l ș.a.).

Coeficientul de autodifuziune scade, pe același schimbător, cu valența ionilor. Astfel, în cazul schimbătorului „Dowex 50", coeficientul de autodifuziune are, respectiv, valorile :

$2{,}88 \cdot 10^{-7}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$	pentru Na^+
$2{,}89 \cdot 10^{-9}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$	pentru Zn^{2+}
$2{,}15 \cdot 10^{-10}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$	pentru Th^{4+}

Reacțiile de permutație se disting, în general, printr-un efect termic foarte slab, mult mai slab decît căldura de adsorbție sau de chemosorbție. Pe aceasta se bazează și reversibilitatea lor chimică.

Scanned with OKEN Scanner

Toate reacțiile de schimb, deși sînt reacții unilaterale, în aceleași condiții (asemănătoare reacțiilor de precipitare sau de neutralizare a electroliților tari), se inversează prin schimbarea compoziției mediului. Datorită acestui fapt, schimbătorii de ioni se regenerează, procesul de schimb repetîndu-se cu unul și același schimbător de sute și mii de ori, fără nici o alterare a caracteristicilor inițiale.

Astfel, cele două ecuații generale de mai sus decurg, prin schimbarea mediului acid sau bazic respectiv, și după schema exact inversă :

$$RMe + AH \longrightarrow RH + MeA \text{ și } R'A + MeOH \longrightarrow ROH + MeA,$$

cu același grad de conversiune ca și în primele reacții.

Pe lîngă aceste caracteristici generale ale reacțiilor de schimb, schimbătorii de ioni se caracterizează și ei, la rîndul lor (v. și cap. XI), printr-o serie de caracteristici tehnologice, dintre care cele mai importante sînt :

— capacitatea de schimb (mval/g)

— capacitatea de lucru utilă (echivalentă cu „ruperea" adsorbanților nepolari);

— viteza de lucru sau „timpul de înjumătățire";

— intervalul optim de *p*H;

— aciditatea și bazicitatea schimbătorului pur.

După cum se va arăta amănunțit la descrierea sistemelor disperse (Cap. XI, Partea a treia), schimbătorii de ioni, care pot fi organici sau anorganici (aceștia sînt, de obicei, mai puțin activi, dar posedă, în schimb, o selectivitate mai mare), se clasifică, din punct de vedere chimic-coloidal, în dispersoizi *punctuali*, *liniari*, *laminari* și *spațiali*, sau în :

1) *dispersoizi interni* (de ex. caolinul, bentonitul, săpunurile, soluțiile de gelatină, sulfit-celuloza, polimerii înalți liniari etc.);

2) *dispersoizi externi* sau superficiali (de ex. zeoliții, scapoliții [1]), nisipurile verzi etc.);

3) *dispersoizii micști* cu structură intermediară (de ex. cărbunele amorf, rășinile sintetice, gelurile de alumosilicați, acizii humici, hidroxizii metalici etc.).

Aplicații. Deși nu au fost introduși în industrie decît în ultimele decenii, schimbătorii de ioni au căpătat o extindere foarte mare, datorită eficacității și rentabilității lor, bazate pe marea lor capacitate de adsorbție și stabilitate.

Astfel, pentru dedurizarea apei, una dintre cele mai importante aplicații a schimbătorilor de ioni, un singur gram de ionit asigură dedurizarea cîtorva sute de litri de apă naturală, după care schimbătorul se regenerează prin tratare cu o soluție de sare (saramură) sau cu alte soluții ieftine și se reintroduce în circuitul respectiv, repetîndu-se operația de cîteva sute sau mii de ori.

Puritatea apei dedurizate poate atinge orice valoare pînă la obținerea „apei deionizate", apa cea mai pură care a putut fi obținută din apa naturală. Dedurizarea se poate efectua în două coloane separate (cationit și anionit) sau în coloană unică, după procedeul numit în industrie „patul mixt".

---

[1]) Scapoliții sînt produși minerali formați din cristalele mixte a doi alumosilicați naturali : marialitul și meionitul, cu formula generală brută :

$$2SiO_2.Al_2O_3.CaO.Ca[SO_4,CO_3]_3$$
$$6SiO_2Al_2O_3.Na_2O.NaCl$$

Scanned with OKEN Scanner

În agrochimie, reacțiile de schimb au aplicații la studiul solurilor arabile, cu îngrășăminte și alte adaosuri nutritive pentru plante; în procesul de acidulare sau de alcalinizare a solului etc.

O aplicație mai nouă a reacțiilor de schimb este la efectuarea oxidărilor și reducerilor chimice.

Schimbătorii de ioni respectivi se numesc, în acest caz, *schimbători redox* sau *schimbători electronici*, de exemplu vinil-hidrochinona copolimerizată cu stiren și divinil-benzen, sau hidrochinona policondensată cu fenol și formaldehidă.

Schimbătorii electronici, cum sînt cei de mai sus, se utilizează și în soluții-tampon, la îndepărtarea oxigenului din apă, sau în reacții de culoare în chimia analitică.

Aplicația cea mai cunoscută în chimie a schimbătorilor de ioni este la separarea (fracționarea) amestecurilor de substanțe, după același procedeu aplicat și în separările cromatografice. Această „cromatografie de schimb" se poate efectua numai pe baza afinității dintre ioni sau pe baza valorii diferite a razei ionilor respectivi.

Astfel, la trecerea unui amestec conținînd ioni SO_4^{2-} și Cl^- printr-o coloană de anionit, ionii SO_4^{2-} se adsorb în partea superioară a coloanei, avînd o rază mai mare decît raza ionilor Cl^-, care se adsorb la baza coloanei. În mod analog se separă pe cationiți ionii de Na^+ și Ca^{2+} etc. Schimbătorii de ioni prin care se efectuează asemenea separări se numesc, uneori, și *site ionice*.

Sitele ionice nu trebuie confundate cu „sitele moleculare", în care mecanismul adsorbției este cu totul diferit (v. punctul c, în continuare).

c. **Sitele moleculare.** Din clasa schimbătorilor de ioni s-a detașat, în ultimul timp, o clasă de adsorbanți care, deși au o structură și chiar compoziție chimică foarte asemănătoare cu a schimbătorilor de ioni, acționează într-un mod cu totul diferit. Sînt așa-numitele *site moleculare* cu ajutorul cărora separarea amestecurilor se face prin adsorbție fizică.

Primele site moleculare cunoscute au fost alumosilicații naturali din clasa chabazitului și gmelinitului (chabazit sodic cu formula generală brută: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6H_2O$)

Alte site moleculare, minerale, din aceeași clasă, sînt mordenitele de Ca și Ba.

Denumirea de „site" se datorește faptului că aceste produse separă prin adsorbție numai substanțele cu o moleculă mai mică decît o anumită valoare dată (corespunzătoare diametrului ochiurilor sitei), avînd o structură regulată, cu dimensiuni moleculaere determinate.

Astfel, chabazitul separă (oclude) numai substanțele cu molecula mai mică (He, Ne, CH_3Cl); mordenitele „oclud", însă, și CH_4, CH_3F, CH_3SH etc.

Mecanismul adsorbției pe sitele moleculare este același, în principiu, ca și al adsorbției fizice, bazîndu-se pe forțele de interacțiune van der Waals dintre moleculele adsorbantului și adsorbatului. Moleculele care, datorită dimensiunilor lor mai mici, pot pătrunde prin deschiderile „canalelor" sitei, sînt reținute în diferite zone ale capilarelor interne, unde formează „o soluție solidă interstițială" cu moleculele adsorbantului (B a r r e r) (fig. VII.37).

Este remarcabil faptul că adsorbția pe sitele moleculare are un efect termic foarte mare, spre deosebire de reacțiile de schimb care, după cum s-a arătat, au efecte termice neglijabile.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, căldura de ocluziune a hidrocarburilor este, în medie, de opt ori mai mare decît căldura adsorbției simple și crește în seriile omologe cu aproximativ 3 kcal pentru fiecare rație de omologie (CH_2 <).

Viteza de difuziune a adsorbatului în sitele moleculare urmează, în general, legea lui Fick și depinde foarte mult de temperatură. Din variația cu temperatura se calculează energii de activare diferite după pozițiile de echilibru ale moleculelor adsorbite interstițial.

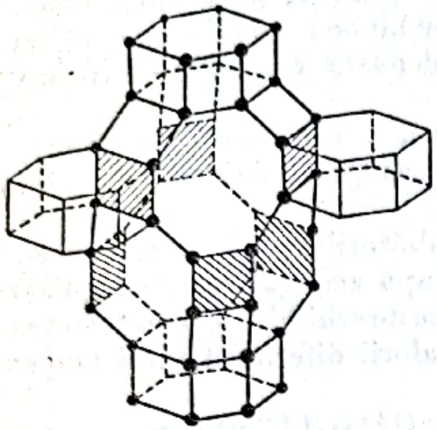


Fig. VII.37. Formarea unei „capcane" de adsorbție într-o sită moleculară de chabazit, după D e n t și S m i t h (1958).

Dintre numeroasele aplicații ale sitelor moleculare (v. și Cap. XII) o aplicație foarte importantă este utilizarea lor la temperaturi înalte. Astfel, chabazitul este singurul adsorbant „fizic" capabil să rețină încă, și la 200°C, aproape 3% vapori de apă.

d. **Chemosorbția.** Adsorbția specifică, nepolară, dependentă de natura (compoziția chimică) a substanțelor adsorbite (și independentă, în general, de semnul sarcinii acesteia), se numește *chemosorbție.*

Chemosorbția se observă la mulți adsorbanți cunoscuți. Ea diferă la unul și același adsorbant după substanța cu care vine în contact adsorbantul. Astfel, în timp ce adsorbția unor gaze moleculare ca H_2 și O_2 este nulă pe Al_2O_3, MgO, Cu sau Au, ea este puternică pe W, Ni și C.

Importanța cea mai mare a chemosorbției se datorește rolului principal pe care-l are acest fenomen în procesul de cataliză eterogenă.

Tendința substanțelor chimice de a se regrupa în configurații noi, cu o energie mai mică, este favorizată de adsorbție prin cele două caracteristici generale ale acestui fenomen : capacitatea de a *concentra* și capacitatea de a *orienta* moleculele adsorbite. Reacțiile chimice nu sînt însă favorizate întotdeauna de adsorbție.

Dacă moleculele stratului de adsorbție sînt libere, neorientate, sau dacă orientarea este defavorabilă reacției, adsorbția nu numai că nu favorizează reacțiile, dar le poate opune chiar o barieră de potențial, înhibînd și oprind reacțiile.

De aceea, chemosorbția precede numai reacțiile chimice care au loc în prezența unui anumit adsorbant, numit *catalizator*, iar reacția respectivă se numește *reacție de contact* sau *cataliză eterogenă.*

Întrucît orientarea și, uneori, chiar concentrația superficială a moleculelor adsorbite nu pot fi prevăzute teoretic, chemosorbția se determină numai după anumite criterii empirice. Cel mai general criteriu de determinare a chemosorbției, deosebit de „specificitate" și orientare, este *efectul termic.*

Căldura chemosorbției este, în general, mult mai mare decît căldura adsorbției fizice, fiind de același ordin de mărime cu căldurile de reacție (v. tabela VII.7).

Astfel, în timp ce căldura medie de adsorbție fizică a oxidului de carbon și a hidrogenului pe diferiți adsorbanți este în general mică, respectiv, de 5 kcal și 2 kcal/mol, căldura medie de chemosorbție a acelorași gaze este, respectiv, de 20 și de 15 kcal/mol (v. tabela VII.13).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII.13

Căldura adsorbției fizice (Q_{is}) și a chemosorbției (Q'_{is}), kcal/mol

Gazul	Adsorbantul activ	Q_{is}	Q'_{is}	Autorul determinărilor
Ar	Fe	2,5—3,0	—	
H_2	Fe	1,6—2,0	8,5	Emmett
H_2	$MnO + Cr_2O_3$	2	20	Taylor
CO	Fe	3,7—5,0	17—34	Beebe
N_2	Fe	2,5—4,4	35	Brunauer
O_2	Fe	4,0	120	Brunauer
O_2	Cărbune activ	3,7	70—220	Blench

Totuși, cantitatea de căldură degajată prin chemosorbție poate fi și mai mică sau negativă (endotermă), chiar atunci cînd — după alte criterii — adsorbția este în mod cert chimică (chemosorbție endotermă), cum este, de exemplu, adsorbția H_2 pe sticlă etc.

De aceea, un criteriu mai sigur al chemosorbției, decît căldura integrală, este căldura diferențială de adsorbție.

Variația căldurii de adsorbție în cursul aceluiași proces poate fi prevăzută, cum s-a arătat la § 3, și din variația izobară a adsorbției într-un interval mai mare de temperatură. După cum se arată și în fig. VII. 38, izobara de adsorbție poate trece printr-un minim și un maxim, separînd domeniul adsorbției fizice (cu călduri mici) de domeniul chemosorbției, în care adsorbția crește cu temperatura.

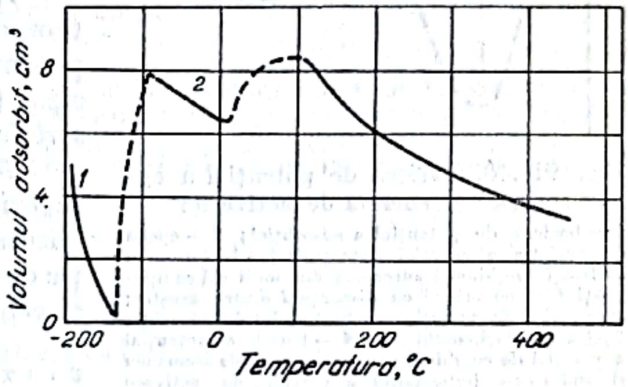


Fig. VII.38. Variația izobară a adsorbției hidrogenului într-un interval larg de temperatură și domeniul trecerii adsorbției fizice (*1*) în chemosorbție (*2*). Partea punctată nu este verificată experimental.

În acest domeniu al chemosorbției, atît căldura diferențială (fig. VII.39) cît și viteza de adsorbție sînt mult mai mari și caracteristice. Căldura diferențială scade, în general, cu gradul de ocupare, atît din cauza interacțiunii (a respingerii)

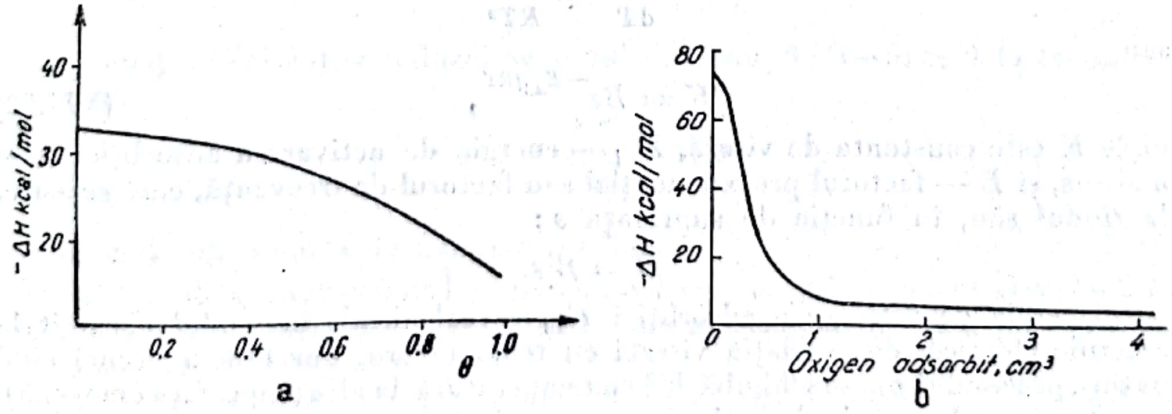


Fig. VII.39. Variația căldurii diferențiale de adsorbție:

a — a hidrogenului pe fier, cu gradul de ocupare a suprafeței (θ); *b* — a oxigenului pe cărbune, cu volumul adsorbit.

moleculelor aflate în stratul de adsorbție, cît și din cauza eterogenității suprafeței (v. fig. VII.41), punctele active ale suprafeței eterogene avînd o energie diferită de la o categorie la alta.

Viteza de chemosorbție crește, în general, foarte mult cu temperatura, dar poate fi uneori mare și la temperaturi foarte joase. De exemplu, CO și H_2 sînt adsorbiți pe Cr_2O_3 chiar la — 183°C (într-un timp mai scurt decît 2 s), în timp ce căldura de adsorbție respectivă este de 2—3 ori mai mare decît căldura adsorbției fizice.

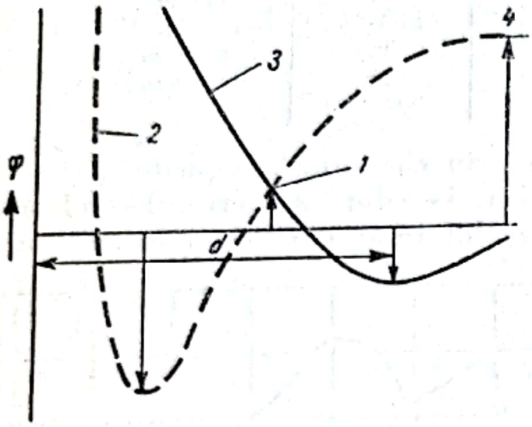


Fig. VII.40. Bariera de potențial a adsorbției și energia de activare:

1 — bariera de potențial a adsorbției; *2* — curba de variație a energiei potențiale (φ) la formarea aceleiași combinații adsorbite din ionii săi componenți fără adsorbție cu distanța *d* dintre aceștia; *3* — curba de variație a potențialului de adsorbție E_{ad} a aceleiași combinații; *4* — bariera de potențial a reacției de combinare. Schema arată de asemenea și reducerea importantă a energiei de activare pe care o aduc cu sine adsorbția la formarea unei combinații în prezența adsorbanților activi.

De asemenea, viteza de adsorbție poate să scadă și la aceeași temperatură, din cauza difuziunii, în cazul adsorbanților cu o porozitate internă mare, în care difuziunea este inevitabilă.

Adsorbția, a cărei viteză crește cu temperatura, are de învins o barieră de potențial, spre deosebire de adsorbția fizică (v. fig. VII.40), și se numește *adsorbție activată*.

Această adsorbție activată este o categorie foarte importantă a chemosorbției. Viteza adsorbției activate urmează o relație dedusă din relația fundamentală (VII.9) și cele care îi urmează:

$$v = \alpha \left[\frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot mkT}}\right] \cdot f(\theta) \cdot e^{-E_{ad}/RT} \qquad \text{(VII.51)}$$

(notațiile fiind aceleași din relațiile menționate) în care s-a introdus și pentru adsorbție un factor exponențial (Arrhenius), cum și un factor de suprafață $f(\theta)$, dependent de gradul de ocupare al suprafeței θ.

În cazul în care suprafața este omogenă se poate scrie pentru viteza adsorbției o ecuație Arrhenius mai simplă:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_{ad}}{RT^2}$$

sau

$$K = Be^{-E_{ad}/RT}, \qquad \text{(VII.52)}$$

unde K este constanta de viteză, E_{ad} — energia de activare a adsorbției ca și mai sus, și B — factorul preexponențial sau factorul de frecvență, care se scrie, la rîndul său, în funcție de suprafața s:

$$B = B's.$$

Energia de activare a adsorbției E_{ad} se calculează în modul obișnuit la reacțiile chimice, din variația vitezei cu temperatura, dar numai atunci cînd natura procesului nu se schimbă de la o temperatură la alta (suprafață omogenă).

În general, energia de activare este cuprinsă între 10 și 30 kcal/mol, după gradul de ocupare al suprafeței θ.

Scanned with OKEN Scanner

În același timp cu viteza de adsorbție și cu energia de activare, adsorbția activată se mai caracterizează și prin *variația coeficientului de acomodare* α.

Prin completarea stratului de adsorbție, coeficientul de acomodare al adsorbției activate crește, ca și energia de activare, de la valori foarte mici la valori relativ mari. De exemplu, coeficientul de acomodare al heliului adsorbit pe wolfram crește de la 0,05 pînă la 0,3, la completarea stratului de adsorbție.

Izoterma de chemosorbție. Deși chemosorbția este prin definiție o adsorbție în strat monomolecular, chemosorbția nu urmează decît rareori ecuația lui Langmuir, forma izotermei de chemosorbție fiind strîns legată de felul suprafeței. În general, forma izotermei de chemosorbție se determină după modul în care variază căldura diferențială de adsorbție cu gradul de ocupare al suprafeței, deosebindu-se trei cazuri principale:

a) Cazul căldurii diferențiale constante:

$$-\Delta H = \text{const.}$$

În acest caz, adsorbția respectă premisele fundamentale ale teoriei stratului monomolecular și urmează ecuația (VII.9).

b) Cazul în care căldura diferențială variază *liniar* cu gradul de ocupare, adică:

$$-\Delta H = -\Delta H_0 (1 - K\theta).$$

unde $-\Delta H_0$ este căldura chemosorbției pentru un grad foarte mic de ocupare θ. Înlocuind această relație în ecuația (VII.9), se obține:

$$\ln p = \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln b' - \frac{K\Delta H_0 \theta}{RT} \qquad \text{(VII.53)}$$

unde b' are valoarea rezultată din valoarea constantei b a izotermei (VII.9):

$$b' = \frac{e^{-\Delta H_0/RT}}{Z_m \cdot \nu \sqrt{2\pi m \mathbf{k} T}}$$

Ecuația (VII.53) se reduce, neglijînd termenul $\theta/(1-\theta) \approx 0$, la forma mai simplă:

$$\theta = -\frac{RT}{K\Delta H_0} \ln (b'p), \qquad \text{(VII.54)}$$

cunoscută sub numele de *izoterma lui Temkin.*

c) Cazul în care numărul de puncte active variază exponențial cu $-\Delta H$; se ajunge la o izotermă exponențială a chemosorbției de tipul izotermei lui Freundlich:

$$\theta = (ap)^{-RT/\Delta H_0} n_0 \cdot \Delta H_0,$$

unde a, n_0 ΔH_0 sînt constante.

Scanned with OKEN Scanner

Izotermele chemosorbției stabilite experimental sînt, de obicei, de tipul 1 BET, deosebindu-se de celelalte tipuri de izoterme de adsorbție prin forma lor mult mai turtită, datorită creșterii rapide, cu presiunea, a gradului de ocupare al suprafeței (de exemplu adsorbția hidrogenului pe wolfram atinge rapid saturația încă de la —196°C și se menține aproape neschimbată pînă la 425°C, iar adsorbția azotului pe același metal atinge un grad de ocupare de 55%, încă de la o presiune $p \leqslant 10^{-4}$ mm Hg la temperatura de 400°C).

Aceste izoterme sînt, în general, bine redate de ecuația Temkin, cu excepția extremităților domeniului în care θ tinde spre 0 sau spre 1.

Mecanismul (teoriile) chemosorbției. Chemosorbția fiind un proces de formare a unor combinații de suprafață depinde, ca și formarea combinațiilor chimice, de felul legăturilor și de natura combinațiilor formate.

Atunci cînd moleculele adsorbatului ajung în cîmpul electric (stratul dublu) al suprafeței adsorbantului, indiferent de natura polară sau nepolară (dielectric) a acestuia, are loc totdeauna o deplasare reciprocă a electronilor (polarizare), care duce la limită la formarea fie a unei legături *electrovalente* (de ex. adsorbția oxigenului pe metale, adsorbția vaporilor de sodiu pe wolfram etc.), fie a unei legături *covalente*, dacă moleculele adsorbatului posedă o pereche de electroni neparticipanți, capabilă să fie cedată.

Cazul cel mai frecvent al legăturii de chemosorbție este, însă, acela al formării unor combinații cu structură *mixtă* (combinații de suprafață), în care electronii nivelurilor respective sînt numai parțial deplasați.

Principalele forțe prin care se formează aceste legături sînt forțele electrice și au fost arătate la § 1.

Locurile sau punctele active ale suprafeței (fig. VII. 41) unde se aplică aceste forțe sînt, de obicei, defectele suprafeței : interliniile și interpunctele, a căror importanță pentru adsorbție și cataliză, a fost arătată pentru prima dată atunci cînd s-a descoperit și „adsorbția activată“ (H. S. Taylor, 1931).

Nu trebuie neglijat nici faptul că legătura de chemosorbție se datorește, în același timp, și celorlalți atomi (particule) din masa adsorbantului, moleculele adsorbite chimic fiind totdeauna orientate după mai multe dimensiuni, sau chiar *coordonate*, ca și combinațiile chimice propriu-zise.

Reacțiile de contact. Aplicațiile chemosorbției. Reacțiile chimice de contact care sînt precedate sau însoțite de chemosorbție implică, pe lîngă prima fază a chemosorbției propriu-zise, și o a doua fază, de *desorbție*, reversibilă și continuă, ducînd la separarea produșilor finali ai reacției respective.

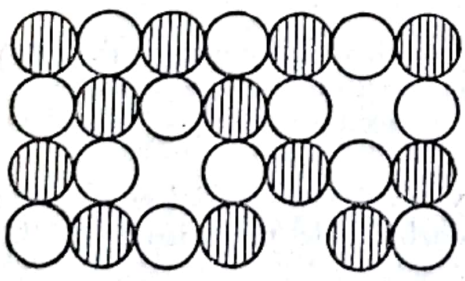


Fig. VII.41. „Defecte“ de cristalizare pe suprafața unui cristal, care pot fi puncte „active“ de adsorbție.

De aceea, tabloul „static“ de mai sus, al chemosorbției, se completează, în acest caz, în mod necesar, cu un al doilea tablou, mai dezvoltat, în care se ține seamă și de desfășurarea în timp, cinetică, a fenomenelor corespunzătoare.

La început, reacțiile de contact au fost explicate numai calitativ, pe bazele combinațiilor intermediare de suprafață, analoge combinațiilor intermediare prin care a fost

explicată și cataliza omogenă adică pe baza micșorării barierei de potențial (E_0) a reacțiilor chimice respective (v. fig. VII. 40 și 42). Această „teorie" s-a completat ulterior prin teoria statistică a „vitezelor absolute" de reacție, în care rolul analog combinațiilor intermediare îl preia „complexul activat" (Eyring, Polànyi, 1935).

Conform acestei teorii, etapele principale ale unei reacții catalizate sînt: 1) formarea unui complex activat de adsorbție pe suprafața adsorbantului; 2) reacția complexului activat de adsorbție cu alte molecule adsorbite, sau din spațiul înconjurător (etapa chimică); 3) formarea unui complex activat de desorbție, din care se separă produșii finali ai reacției (fig. VII.43 și fig. VII.44).

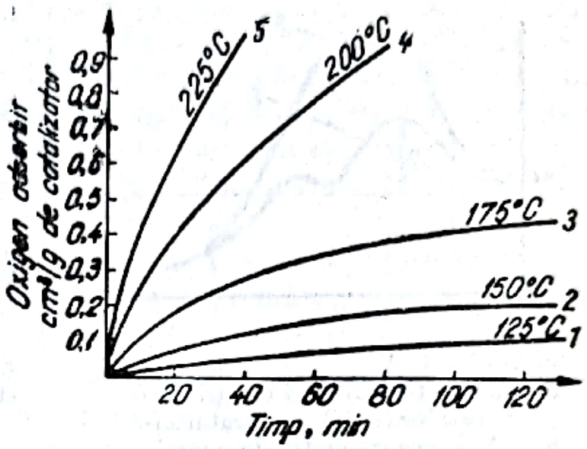


Fig. VII. 42. Variația vitezei de adsorbție (curbele *1* și *2*) și de chemosorbție (curbele *3*—*5*) a oxigenului cu temperatură. Graficul evidențiază trecerea adsorbției simple în chemosorbție la o anumită temperatură (în acest caz, cuprinsă între 150 și 175°C).

Prin această teorie, viteza de reacție (factorul B și constanta E_{ad} din relația (VII.52) se calculează termodinamic-statistic, din proprietățile cunoscute ale catalizatorului și reactanților. Valorile obținute astfel sînt destul de apropiate de valorile determinate experimental.

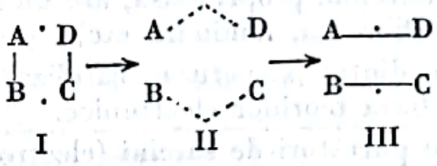


Fig. VII.43. Cele trei etape ale unei reacții chimice catalizate care are loc între două combinații diferite (AB + CD → AD + BC).

Cele două puncte reprezintă centre active de pe suprafață.

Constanta de viteză K se exprimă prin relația generală (Gregg):

$$K = e^2 \frac{kT}{h} \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{\Delta S/R} \qquad \text{(VII.55)}$$

cu:

$$e^2 \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S/R} = B$$

unde e^2 se înlocuiește cu e^i, pentru i reactanți.

Deoarece factorul (kT/h), în care h este constanta lui Planck, este constant la aceeași temperatură, viteza absolută a reacției dintre un același număr de componente depinde numai de variația entropiei de activare ΔS.

Entropia, la rîndul ei, este determinată, cum se știe, de configurația geometrică și electronică a moleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul catalizei, factorul geometric, al cărui rol a fost sugerat prima dată de teoria lui A. A. B a l a n d i n, depinde de natura rețelei catalizatorului.

Cele mai active tipuri de rețele sînt rețelele *metalelor de tranziție*. Atomii acestor metale fiind caracterizați prin lacune în subnivelul electronic *d*, acestea

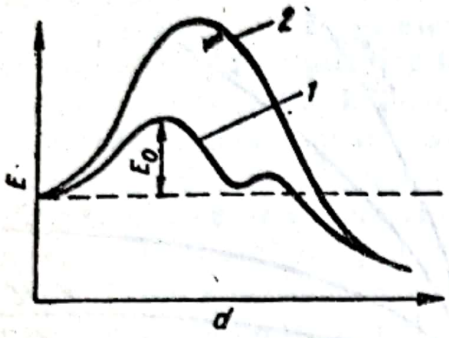


Fig. VII.44. Variația energiei potențiale în timpul unei reacții chimice catalizate (*1*) și necatalizate (*2*) cu coordonata de reacție (distanțele interatomice).

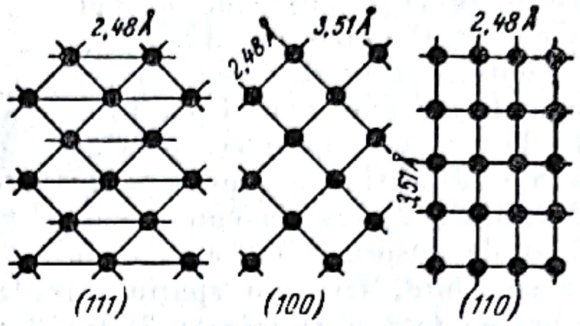


Fig. VII.45. Distanțele interatomice ale nichelului pe cele trei fețe principale ale cristalelor respective (111; 100 și 110).

favorizează, prin acceptarea perechilor de electroni neparticipanți, formarea legăturilor covalente. În fig. VII.45, se arată, ca exemplu, parametrii celor trei fețe principale ale unui cristal de nichel, care catalizează reacția de hidrogenare a etilenei, cele mai favorabile fețe fiind fețele (111) și (110), fețele cubului (100) fiind cel mai puțin active.

La fel cu structura cristalină propriu-zisă, are un rol tot atît de important și *textura* catalizatorului (fibroasă, laminară etc).

Relațiile cantitative dintre structura catalizatorilor, chemosorbție și cataliză sînt stabilite pe baza teoriilor electronice.

Concentrația mare de purtători de sarcini (electroni, găuri, exitoni) de pe suprafața catalizatorilor leagă direct activitatea chimică a acestora de nivelul Fermi al electronilor din banda cu același nume, ca și în cazul semiconductorilor.

Calculînd viteza reacțiilor activate din nivelul Fermi al suprafeței semiconductoare și pe acesta, din presiunea de echilibru — pe baza ecuației lui Poisson [v. relația (IV.7) din Anexă], V o l k e n s t e i n și colaboratorii săi au obținut izotermele adsorbției activate (nelangmuiriene).

Acest succes al școlii sovietice în domeniul catalizei dovedește că și rolul inhibitorilor, activatorilor și promotorilor în cataliză trebuie să fie asemănător rolului „impurităților" din semiconductorii propriu-ziși, tridimensionali. De altfel, și cantitățile de adaosuri care se introduc în masele de contact, sînt în același raport față de suprafața catalizatorilor ca și „impuritățile" adăugate în semiconductori (de exemplu, un singur atom de platină adăugat la 10^4 atomi de carbon de pe suprafața carbonului, activează moleculele de hidrogen, modificînd, în același timp, după cum a observat F r u m k i n, și încărcarea electrică a rețelei).

Alte caracteristici speciale ale catalizei, depinzînd de proprietățile specifice ale catalizatorilor, vor fi arătate în Cap. XI, Partea a treia).

§ 7. DETERMINAREA SUPRAFEȚEI SPECIFICE PRIN ADSORBȚIE

Energia de legătură a primului strat de adsorbție (monomolecular) fiind, în general, mai mare decît a celorlalte straturi, precum și decît energia de condensare (astfel, energia de adsorbție a heliului este de circa 25 de ori mai mare decît energia de condensare), adsorbția primului strat oferă un mijloc excelent de determinare a suprafeței acestuia. În acest scop trebuie îndeplinite apriori două condiții : 1) stratul de adsorbție determinat să fie un strat strict monomolecular (nici mai mic, nici mai mare) și 2) să se cunoască cu precizie suficientă modul de împachetare (orientare) și dimensiunile aparente ale moleculelor (suprafața moleculară sau diametrul aparent).

Se cunoaște un număr foarte mare de metode pentru determinarea suprafeței specifice prin adsorbție, care pot fi împărțite în două categorii : 1) metode de adsorbție a soluțiilor și 2) metode de adsorbție a gazelor și a vaporilor. În cele ce urmează se va descrie numai ultima metodă sub forma ei clasică și o variantă mai modernă, metoda absolută. În fig. VII.8 s-a reprezentat schema unei instalații de adsorbție pentru măsurarea suprafeței specifice la presiuni mici. În fig. VII.9 s-a reprezentat, de asemenea, schema balanței de măsură gravimetrică a adsorbției statice. Pentru măsurarea suprafeței specifice prin metoda BET, bazată pe relația (VII.23) se folosesc intalații asemănătoare.

În tabela (VII.14) se prezintă, ca exemplu, o parte dintre cele peste 50 de substanțe a căror suprafață specifică s-a determinat prin această metodă de către autorii ei.

TABELA VII.14

Suprafețe specifice determinate prin metoda BET în m^2/g

Substanța	s_{sp}	Substanța	s_{sp}	Substanța	s_{sp}
Fe_3O_4	0,02	Hîrtie	1,59	Cr_2O_3 C activ	228
Cu topit	0,23	TiO_2	7,88	Darco B	576
Pumis	0,38	Fe activat	9,44	Si gel simpul	584
Cu metalic	0,42	Fe + Al_2O_3	11,03	Si gel dializat	614
Fe	0,55—1,24	Litopon S	34,80		
Ciment	1,08	Negru de C_2H_2	64	Corbolac I	947
Ni	1,27	Glauconil	82		
Litopon calcinat	1,37	Sticlă buretoasă	125	Darco G	2 123

Întrucît toate metodele amintite implică cunoașterea dimensiunilor moleculare, adeseori greu de cunoscut cu precizie, metoda termodinamică (v. Cap. VI, § 4 pct. d) și metoda absolută de mai jos, prin care aceste dimensiuni nu mai sînt necesare, sînt dintre cele mai importante.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda absolută constă în saturarea unei pulberi cu vaporii unui lichid, pînă la formarea primelor straturi de lichid cu o grosime de circa 25 Å, care udă pulberea. După această operație, pulberea se injectează într-un calorimetru cu același lichid, în care se măsoară căldura degajată prin conversia energiei superficiale a filmului de lichid depus în faza inițială. Ca tehnică de lucru, metoda se bazează, deci, tot pe fenomenul udării (v. Cap. VI A), însă, în acest caz, se măsoară numai cantitatea de căldură corespunzînd exact unui film monomolecular, pe cînd în primul caz s-a măsurat toată căldura degajată în timpul procesului condensării.

Or, energia superficială a lichidelor se cunoaște cu precizie. Calculul suprafeței specifice va da atunci cea mai exactă valoare a suprafeței exterioare și interioare a adsorbantului care poate fi obținută. Totuși, ca și în cazul metodei termodinamice, tehnica de lucru prin această metodă este foarte grea și complicată (pe cît este de simplă din punct de vedere teoretic). Cantitatea de căldură degajată prin dispariția filmului de udare și transformarea lui în lichid ordinar este foarte mică; de exemplu, pentru apă se consideră :

$$Q = 118{,}5 \text{ erg/cm}^2 = 2{,}39 \cdot 118{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ cal/cm}^2.$$

De aceea, pulberile cu care se lucrează trebuie să aibă o suprafață de minimum 3—9 cm^2/cm^3, iar temperatura să fie menținută absolut constantă cu o toleranță maximă de $\pm$ 0,00002°C.

În tabela VII.15 se arată comparativ rezultatele obținute prin metoda absolută și prin metoda BET la adsorbția unor gaze și vapori pe șase adsorbanți diferiți.

TABELA VII.15

Suprafața specifică a cîtorva adsorbanți determinată prin metoda absolută și metoda BET, în m^2/g

Adsorbantul	Metoda absolută				Metoda BET
	Substanța adsorbită				
	N_2	H_2O	$n\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_7H_{16}$	N_2 (—195, 5° C)
TiO_2 (anatas)	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
TiO_2 (rutil)	8,7	8,4	—	8,7	8,6
SiO_2 crist.	3,2	3,2	—	3,3	3,2
$BaSO_4$	2,4	2,3	2,2	2,3	2,4
$ZnSO_4$	2,9	2,7	—	—	2,8
$TiO_2 + Al_2O_3$	9,6	11,8	—	—	9,5

Rezultatele foarte bune obținute permit nu numai verificarea altor metode, dar și verificarea dimensiunilor moleculare.

În tabela VII.16 se redau suprafețele specifice moleculare s^* determinate de autorii metodei BET pentru mai multe substanțe adsorbite, atît în stare lichidă cît și în stare solidă. Valorile lui s^* sînt calculate din densități.

TABELA VII.16

Suprafețe specifice moleculare ($s^* = Å^2$) aplicate la calculul suprafeței specifice a adsorbantului

Substanța	Solid			Lichid		
	$t°_{solid}$	ρ_{solid}	s_1^*	$t°_{lich.}$	$\rho_{lich.}$	s_2^*
N_2	—253	1,126	13,8	—183	0,751	17,0
				—195,5	0,808	16,2
O_2	—253	1,426	12,1	—183	1,14	14,1
Br_2	—233	1,65	12,8	—183	1,374	14,4
CO	—253	—	13,7	—183	0,763	16,8
CO_2	— 80	1,565	14,1	— 56,6	1,179	17,0
CH_4	—253	—	15,0	—140	0,329	18,1
n-C_4H_{10}	—	—	32,0	0	0,601	32,1
NH_3	— 80	—	11,7	—36	0,688	12,9

Datorită acestei metode s-au putut controla toate premisele teoriilor respective, introducîndu-se în practica de laborator, și chiar în tehnică, mărimi cu totul noi, care pînă mai ieri erau considerate doar simple speculații.

Una dintre substanțele a cărei suprafață specifică a fost stabilită, se pare cu o precizie foarte mare, este aceea a anatasului:

$$s_{sp} = 13{,}8 \text{ m}^2/\text{g},$$

valoare luată ca „standard" pentru alte determinări.

Cu toată exactitatea sa, metoda absolută prezintă dezavantajul principal de a fi mult mai greoaie. De aceea, și aplicabilitatea acestei metode se limitează — cel puțin deocamdată — numai la controlul celorlalte.

S-au mai propus, de asemenea, și alte metode termodinamice pentru determinarea suprafeței specifice. Astfel aceasta se poate determina, de exemplu, și prin cunoașterea entropiei diferențiale de adsorbție, în funcție de numărul de molecule adsorbite pe cm^2 de adsorbant. Această mărime se numește *adsorbție absolută*, iar izotermele în funcție de această mărime se numesc *izoterme absolute*.

BIBLIOGRAFIE

Adamson, A. N. *Physical Chemistry of surfaces.* New York, Interscience, 1960.
Alexander, J. *Colloid Chemistry.* Vol. VII, New York, Reinhold, 1950.
Bratzler, K. *Adsorption von Gasen und Dämpfen.* Dresda, Steinkopf, 1944.
de Boer, J. H. *Adsorption Phenomena.* Advances in Catalysis, VIII, (1956) p. 17
Brunauer, S t. *The adsorption of gases and vapours.* Oxford, Univ. Press, 1945.
Dolgov, B. N. *Cataliza în chimia organică* (trad. din l. rusă). București, Editura tehnică, 1962.
Dobine, M. C. R. *de l'Ac. Sci*, Paris **205**, 1937, p. 1388.
Дубинин М. М. *Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел*, Москва, ан, 1953
Emmett, P. H. *Measurement of the Surface Area of solid catalysis.* Catalysis, I, 1954, p. 31.
Emmett, P. H. Advances in Catalysis I, 1948. p. 68.
Freundlich, H. *Kapillarchemie.* Vol. I., Leipzig, Verlag Akad., 1930.
Frumkin, A. Z. *ph. chem.*, **116**, 1925, p. 466, 499, 501.
Griessbach, R. *Austauschadsorption in Theorie und Praxis.* Berlin, Akad. Verlag, 1957
Gregg, S. J. *The Surface Chemistry of Solids.* Ed. 2, Londra, Chapmann, 1961.
Guggenheim, E. A. *Thermodynamics.* Amsterdam, 1949.

Scanned with OKEN Scanner

Haiss I. M., Macek. K. *Cromatografia pe hîrtie* (trad. din l. cehă). București, Editura tehnică, 1960.
Hesse, G. *Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium.* Berlin, W. Gruyter & Co., 1943.
Hill, T. L. *The physical adsorption.* Advances in Catalysis, **IV**, 1953, p. 218.
Hückel, E. *Adsorption und Kapillarkondensation.* Leipzig, Akad. Verlag, 1928.
Илин Б. В. *Природа адсорбционной силы.* Москва, Изд. Техн. Теор. Литер., 1952
Ionescu, T. D. *Schimbători de ioni.* București, Editura tehnică, 1961.
Kiselev, A. V. *Influența naturii adsorbantului asupra proprietăților de adsorbție ale corpurilor solide.* An. Rom. Sov., **17**, 1962, p. 122.
Krczil, F. *Untersuchung u. Bewertung techn. Adsorptionsstoffe.* Leipzig, Akad. Verlag, 1931.
Krczil, F. *Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatllyse*, Leipzig, Akad. Verlag, 1938.
Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc., **39**, 1917 p. 1885.
Lucrețiu, *De la nature des choses*, Paris, Ed. Sociales, 1954.
Mantell, C. L. *Adsorption.* New York, Mc Grow, 1951,
Nenițescu, C. D., Ionescu, C. N. *Gaze și măști de război*, București, Alcalay, 1931.
Ostwald, Wo., Izaguirre, R. Koll. Z. **30**, 1922, p. 279; **32**, 1923, p. 57.
Polànyi, M. Z. ph. chem., **132**, 1928, p. 321.
Рачинский В. В., Гапон Т. Б. *Хроматография в биологии*, Москва, Изд-. Акад. Наук. СССР, 1953
Ries, H. E. *Physical Adsorption*, Catalysis, **I**. 1954, p.1.
Roghinschi, S. S. *Adsorption u. Katalyse an inhomog. Oberflächen.* Berlin, Akad. Verlag, 1938.
Stauff, J. *Kolloidchemie.* Berlin, Springer Verlag, 1960.
Șișcovschi, B. Zeitsche. f. phys. chem., **64**, 1908, p. 385.
Taylor, H. S. J. Am. Chem. Soc., **52** 1930, p. 5298; **53**, 1931, p. 578.
Țilenschi, S. *Adsorbția, un drum nou în chimie*, București, Editura tehnică, 1955.
Țilenschi, S. Revue de Chimie, Acad. R.P.R. **VII**, 1962, p. 615.
Țilenschi, S. Rev. de Chimie 5, 1954, p. 305.
Țilenschi, S. *Contribuții la chimia capilară a cărbunelui activ*, Teză. Universitatea Cluj, 1937.
Zsigmondy, R. *Lehrbuch der Kolloidchemie.* Ed. 5, Leipzig, Spamer Verlag, 1925.
Weil, H. Chem. Ing. Technik, **23**, 1951, p. 422.
Wicke, E. Koll. Z. **93**, 1940, p. 130.
Wolkenstein, M. W. *Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern.* VEB, Berlin D. Verl. für Wissenschaften, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a treia

SISTEME DISPERSE

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenele descrise în Părţile întîi şi a doua a lucrării de faţă sînt fenomene generale, valabile pentru toţi coloizii, aproape fără excepţie.

Urmărind însă modul cum se aplică aceste fenomene la diferitele sisteme coloide cunoscute, se constată şi multe deosebiri importante. Astfel s-au menţionat, în capitolele precedente, deosebirile dintre modul cum se aplică la diferitele sisteme coloide fenomenele de: sedimentare şi echilibru de sedimentare, osmoză (presiune osmotică), viscozitate, mişcare browniană, efectul Tyndall, electroforeza, micşorarea tensiunii superficiale (activitatea capilară) etc.

Aceste deosebiri au permis să se mai facă o clasificare importantă a sistemelor coloide, care are în vedere, în primul rînd, interacţiunile celor două părţi componente ale fiecărui sistem, mediul de dispersie şi dispersoidul, şi anume în :

1) *soli liofobi* sau coloizi „corpusculari" polifazici;
2) *soli liofili* sau coloizi „moleculari", monofazici.

La aceste două categorii principale de coloizi, care alcătuiesc împreună soluţiile coloide propriu-zise, sau *solii*, se mai adaugă apoi :

3) *coloizii de asociaţie* sau *solii liofili micelari*;
4) *solii cu mediu de dispersie solid* sau *gazos* (coloizii nelichizi);
5) *sistemele laminare* (bidimensionale) şi *capilare* (tridimensionale), necorpusculare şi
6) *sistemele cu grad de dispersie mai mic*, dar avînd totuşi proprietăţi coloidale (suspensii, emulsii, paste, pulberi) şi care în cele ce urmează vor fi denumite *pseudocoloizi*.

Aceste şase categorii de coloizi vor fi descrise în cele patru capitole care urmează, ultimul capitol XI fiind destinat ultimelor trei categorii de mai sus (coloizi nelichizi, coloizi necorpusculari şi pseudocoloizi).

Tratarea după schema de mai sus a chimiei coloidale va permite să se discute încă odată mai detaliat fenomenele generale studiate în cele două părţi precedente, scoţîndu-se în evidenţă şi alte fenomene noi, specifice numai unora dintre sistemele coloide, cum sînt fenomenele de: coagulare, peptizare, gelatinizare, solubilizare etc.

Acest mod de tratare a Chimiei Coloidale nu este, aşa cum s-a arătat şi în Introducere, unicul, dar se întîlneşte din ce în ce mai mult în lucrările moderne de chimie coloidală şi are asupra altor moduri de tratare avantajele arătate.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VIII

SOLII LIOFOBI

§ 1. CARACTERISTICI GENERALE, LIOFILIA ŞI LIOFOBIA

Posibilitatea de a transforma în soluţii coloide toate amestecurile eterogene, chiar şi acelea formate din componente insolubile reciproc, este legată de o serie de comportări deosebite ale coloizilor rezultaţi astfel.

O soluţie coloidă de Au, Ag sau alte metale şi combinaţii, insolubile (halogenuri, oxizi etc.), nu poate atinge decît concentraţii relativ mici ($\approx 1\%$), în absenţa altor coloizi (protectori), sau substanţe speciale (stabilizatori). Aceste soluţii coloide, liofobe, se descompun în prezenţa unor cantităţi foarte mici de substanţe străine (în deosebi electroliţi) — tot astfel putînd fi şi stabilizate — şi nu se mai refac în starea iniţială coloidă, după descompunere (de exemplu prin uscare), fiind ireversibile şi din punct de vedere termodinamic (H. R. Kruyt).

Cercetînd cu mijloace mai perfecţionate structura acestor soli liofobi, se constată că, în general, ei sînt formaţi din conglomerate microcristaline cu acelaşi sistem de cristalizare ca al substanţei respective în stare solidă, nedispersată.

Faptul că aceste sisteme nu pot fi obţinute decît în anumite condiţii (v. § 2), fiind *ireversibile* şi se pot stabiliza în prezenţa altor soli sau substanţe, demonstrează că particulele lor, deşi insolubile, sînt totuşi în legătură cu mediul respectiv prin intermediul acestor substanţe care le înconjoară sub forma unui strat sau înveliş protector (liosferă, strat dublu).

Această „solvatare" a particulelor liofobe a fost verificată la unele sisteme, direct, prin experienţă, cum este cazul dispersiilor hidrofobe de ulei în apă, protejate cu substanţe proteice care se depun sub formă de pelicule direct pe particulele (picăturile) de ulei respective (experienţa lui Ascherson, 1838).

Interacţiunea dintre lichide şi diferitele corpuri macroscopice cu care vin în contact lichidele respective a fost caracterizată din punct de vedere fizic-superficial în Cap. VI prin unghiul de racord şi prin caracterul liofil sau liofob al suprafeţei de separaţie.

La particulele coloide, liofilia şi liofobia pot fi apreciate numai prin efectele acestora asupra solubilităţii. Substanţele insolubile, din care iau naştere coloizi liofobi, nu au nici o acţiune superficială asupra mediului în care sînt insolubile. Tensiunea superficială a solilor liofobi este, practic, independentă de concentraţie, pînă la valori destul de mari ale acesteia.

Între dizolvarea propriu-zisă moleculară şi dispersarea coloidală sînt deosebiri cantitative foarte mari, care aduc deosebiri tot atît de însemnate în ce priveşte caracterul liofiliei sau liofobiei sistemelor respective.

Scanned with OKEN Scanner

Prin dizolvare, moleculele solvatului acționează direct asupra moleculelor dizolvantului, modificîndu-și nivelele de energie proprii și densitatea acestor nivele (în raport cu starea fundamentală a substanței pure). Ca urmare, dizolvarea (moleculară) este însoțită de o variație a energiei potențiale compensată de obicei, dar numai în parte, de variația entropiei de configurație, statistică.

La dispersiile coloidale, interacțiunile dintre moleculele dizolvantului și ale solvatului sînt însă mult mai mici decît în soluțiile moleculare propriu-zise. O dovadă a acestui fapt este că dispersarea poate avea loc și în sistemele liofile cele mai concentrate, fără nici un efect termic, decît o anumită variație de volum (din cauza particulelor mult mai mari, în comparație cu moleculele dizolvantului) și o slabă variație a presiunii osmotice (corespunzătoare numărului de particule, mult mai mic).

Din această cauză liofilia și liofobia sistemelor coloide influențează numai modul cum se formează (prepararea) și structura lor secundară, principalele deosebiri dintre coloizii așa-numiți liofili și liofobi fiind datorite, cum se va arăta, structurii chimice și coloidale foarte diferite a fiecărei clase, și nu liofiliei sau liofobiei, în sine.

O substanță insolubilă cum este sulful, poate forma un sol liofil cînd se prepară în anumite condiții (prin reducere la cald, la $+80°C$); în alte condiții (de ex. prin tratare cu apă, la rece, a unei soluții de sulf în acetonă) se obține un sol liofob microeterogen.

Latexul cauciucului natural este un coloid liofob, deși cauciucul este un produs macromolecular care în alți dizolvanți formează soli liofili tipici. Deosebirile dintre acești soli (solul de sulf, solul de cauciuc etc.) nu se datoresc propriu-zis caracterului liofil sau liofob al substanțelor respective, ci *structurii* lor care este cu totul diferită în cazul în care formează un sol liofil, decît atunci cînd formează un sol liofob.

Așa se explică faptul că nici la solii liofili, lofilia propriu-zisă nu poate modifica comportarea generală a acestor sisteme, care și față de soluțiile propriu-zise (micromoleculare) prezintă deosebiri tot atît de mari, ca și față de solii liofobi! (Lipatov, Kruyt, v. Cap. IX).

Totuși, dacă efectele dispersării nu se manifestă în mod simțitor prin liofilia și liofobia interfețelor respective, ele se manifestă în schimb foarte mult la toate sistemele coloide prin fenomene cinetice (mișcarea browniană și altele), optice (efectul Tyndall), electrice (potențialul zeta) și toate celelalte fenomene datorite unei suprafețe mari, care au fost descrise în Partea întîi.

§ 2. OBȚINEREA SISTEMELOR COLOIDE. FORMAREA UNEI NOI FAZE

Mijlocul cel mai simplu de a obține o soluție coloidă oarecare este de a sfărîma sau descompune substanța din care este format dispersoidul respectiv în prezența mediului său de dispersie, proces numit în general *dispersare*.

Dispersarea, care decurge *spontan* în cazul sistemelor *liofile*, datorită procesului fizico-chimic al dizolvării, nu decurge tot astfel și la coloizii *liofobi*, decît în cazul peptizării gelurilor sau coagelurilor (v. cap. XI) cu agenți specifici (peptizatori), care este un proces coloidal cu totul deosebit.

Dispersarea simplă, fizică sau mecanică, a sistemelor liofobe are loc cu un consum mare de energie, pe a cărui seamă se produce creşterea energiei superficiale libere şi deci a instabilităţii.

Poziţia deosebită, intermediară, a sistemelor coloide printre celelalte sisteme disperse permite, însă, ca aceste sisteme să se poată obţine şi prin metoda inversă dispersării : metoda *agregării* sau a *condensării* sistemelor moleculare (omogene), care este mai avantajoasă decît dispersarea, atunci cînd ea poate fi aplicată. Condensarea din soluţie sau condensarea propriu-zisă a vaporilor unui lichid este un proces de *formare a unei noi faze*, care decurge spontan, ca şi dizolvarea, în prezenţa germenilor sau a nucleelor de condensare.

Formarea unei noi faze a fost studiată prima dată ştiinţific de B. Tammann (1898) şi prepararea coloizilor pe această bază a fost studiată de către P. P. Weimarn (1907). Aceste studii, clasice, au fost reluate ulterior de F. Haber (1922), W. Ostwald, M. Volmer (1921) şi în deosebi de către cercetătorii şcolii bulgare: L. N. Stransky (1928), R. Kaişev (1934) şi B. Krastanov (1936).

Cercetarea unui număr foarte mare de sisteme disperse (amestecuri) a permis prima dată lui Weimarn să generalizeze noţiunea de coloid, demonstrînd-o prin prepararea unui număr de cîteva sute de soli noi, cum sînt solii de zahăr, naftalină, glicerină, gheaţă, sulfat de bariu, sulf, clorură de sodiu, carbonat de sodiu etc., preparaţi prin toate metodele de dispersare sau condensare, fizice şi chimice, care se vor descrie în continuare.

a. **Formarea unei noi faze.** În toate schimbările de stare fizică, ca şi în reacţiile de formare ale substanţelor chimice, particulele substanţelor respective parcurg în momentul formării lor toată gama de dimensiuni, începînd cu aceea de *molecule* independente, pînă la aceea de *conglomerate* moleculare macroscopice, trecînd în mod implicit şi prin *stare de dispersie coloidală*.

Din această cauză, procesul de formare a particulelor coloide este legat foarte strîns de procesul formării unei noi stări, care interesează toate procesele chimice naturale şi artificiale.

După cum se ştie din studiul fenomenelor de condensare, evaporare, cristalizare, topire sau sublimare, aceste procese necesită, pe lîngă un consum de energie latentă, şi prezenţa unor „germeni“ sau nuclee în jurul cărora începe, totdeauna, formarea fazei noi.

De cele mai multe ori, aceşti germeni sînt particule micro- sau submicroscopice aflate în spaţiul respectiv sub formă de impurităţi sau de adaosuri întîmplătoare. Cînd aceste impurităţi lipsesc, sistemul fiind în stare chimic pură, procesul schimbării de stare începe în jurul îngrămădirilor statistice formate prin fluctuaţiile densităţii, conform legilor şi relaţiilor enunţate în Cap. III. Numărul acestor îngrămădiri statistice de fluctuaţie depinde în primul rînd de concentraţia moleculelor respective şi de energia (sau viteza) acestora. De aceea, deşi fluctuaţiile sînt, teoretic, independente de temperatură (deoarece distribuţia statistică, care le determină, este întîmplătoare), [v. de ex. relaţiile (III. 26)-(III. 27)] ele variază totuşi şi cu temperatura din cauza energiei necesare procesului, trecînd totdeauna printr-un maxim (v. fig. VIII.1.).

Înainte de a fi supusă unui control cantitativ, matematic, formarea unei noi faze a fost studiată experimental, enunţîndu-se anumite reguli calitative cum sînt *regula stadiilor a lui Ostwald*, *regulile lui Weimarn* şi *regula lui Haber*.

Scanned with OKEN Scanner

Orice schimbare de stare nu se produce în realitate decît atunci cînd parametrii fizici de care depinde schimbarea (temperatura, concentrația, presiunea etc.) au depășit foarte mult valoarea lor teoretică de echilibru (de ex. cristalizarea nu se produce în mod spontan decît printr-un anumit grad de „suprasaturare", sau de „suprarăcire"). Plecînd de la această observație, W. O s t w a l d a formulat regula generală, conform căreia : trecerea de la o stare fizică stabilă la o altă stare tot stabilă a oricărei substanțe trebuie să decurgă totdeauna prin intermediul unor stadii cu un conținut mai mare de energie (stări metastabile) ale substanței respective (*regula stadiilor*).

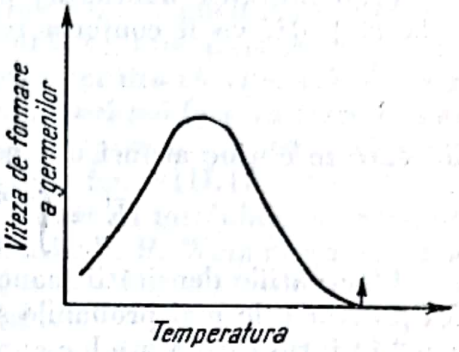


Fig. VIII.1. Variația vitezei de formare a germenilor (nucleație) cu temperatura, după Tammann.

Din această cauză, de exemplu, prin condensarea vaporilor de fosfor nu se obține fosforul roșu, forma cea mai stabilă a fosforului, ci fosforul alb etc.

Într-o ordine de idei puțin diferită, dar principial din aceleași cauze, F. H a b e r a demonstrat printr-o altă serie de experiențe, că și ordonarea particulelor din cristale la formarea stării solide nu are loc simultan cu formarea acestei stări, procesul de ordonare fiind determinat de alți factori, diferiți de factorii care determină schimbarea de stare. Astfel, printr-o precipitare mai rapidă, Haber a putut să izoleze majoritatea precipitatelor cristaline cunoscute din chimia analitică sub o formă amorfă. Conform așa-numitei *reguli a lui Haber*, starea ordonată a produsului unei schimbări de stare este determinată de raportul dintre viteza de formare a acelei stări (viteza formării germenilor) și viteza de ordonare.

Atît regula stadiilor cît și celelalte reguli se pot explica statistic pe baza teoriei fluctuațiilor.

Fie din nou relația lui Einstein (III.27) a probabilității fluctuațiilor ($\mathfrak{W}$) :

$$\mathfrak{W} = \text{const}\, e^{-E_{min}/kT}, \qquad \text{(III.27)}$$

în care E_{min} reprezintă energia minimă necesară ca fluctuația respectivă să se producă spontan.

Cum rezultă din această relație, probabilitatea fluctuațiilor este cu atît mai mare cu cît E este mai mic, fluctuațiile „mici" a căror energie este de ordinul produsului kT fiind cele mai probabile.

Din condiția de normare a relației (III.27) se deduce succesiv :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{W}\, dc = 1 \quad \text{și} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \text{const}\, e^{-E/kT}\, dc = \text{const.}\, \frac{kT}{2}\ ^{1)}$$

[1]) Cu ajutorul tabelelor de integrare.

de unde

$$\mathfrak{A} = \frac{2}{kT} e^{-E/kT} . \qquad \text{(VIII.1)}$$

Valoarea medie a energiei $\bar{E}$ se află integrînd produsul dintre E şi probabilitatea sa şi împărţind apoi prin suma totală a aprobabilităţilor (=1).

Probabilitatea fluctuaţiei corespunzătoare unei variaţii de energie de la E la $E + dE$ va fi conform relaţiei de mai sus :

$$\mathfrak{A} = \frac{2}{kT} e^{-E/kT} \cdot dE ,$$

din care se obţine atunci din nou[1]) :

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} E \frac{2}{kT} e^{-E/kT} dE = \frac{kT}{2} . \qquad \text{(VIII.2)}$$

Fluctuaţiile densităţii (concentraţiei) corespunzătoare acestei energii medii ($kT/2$) sînt cele mai probabile şi dau naştere îngrămădirilor moleculare „spontane" în jurul cărora are loc apoi schimbarea de stare.

Aceste îngrămădiri, deşi sînt cele mai probabile, au totuşi o energie de formare mai mică decît energia latentă de schimbare de stare, şi nu sînt stabile, distrugîndu-se necontenit pe măsură ce se formează, pînă la o anumită „valoare critică" a numărului de molecule (dimensiunii) componente, cînd iau naştere particulele stabile sau *nucleele de condensare.* În jurul acestora continuă apoi creşterea şi formarea noii faze. Particulele mai mici instabile, care se formează pînă la acest diametru sau mărime critică au fost numite, — spre deosebire de nuclee (sau germeni)— *embrioni.*

Embrionii sînt stabilizaţi de forţele (energia) care determină în deobşte orice schimbare de stare şi sînt desfăcuţi în mod continuu de agitaţia termică care determină fluctuaţiile.

Întrucît energiile (latente) de schimbare de stare sînt mult mai mari decît energiile corespunzătoare celor mai probabili embrioni, formarea noii stări este inhibată în condiţii obişnuite. Mărind, însă, concentraţia sau presiunea (suprasaturare), diametrul critic al embrionilor devine tot mai mic în raport cu aceasta pînă cînd probabilitatea formării lor corespunde întocmai probabilităţii maxime statistice, dată de relaţiile (VIII.1) şi (VIII. 2) În acest moment, embrionii se transformă în nuclee şi schimbarea de stare continuă în mod spontan, aşa cum s-a arătat şi mai sus.

La condensarea vaporilor de apă, *suprasaturarea* trebuie să fie de cîteva ori mai mare decît presiunea de echilibru, pentru ca schimbarea (condensarea) să se producă spontan (v. şi pct. b).

Subrăcirea apei lichide trebuie făcută pînă la minimum — 39°C pentru ca apa, perfect pură, să poată îngheţa. Numai topirea care începe de la suprafaţa solidelor, unde nucleele sînt preexistente prin însăşi structura suprafeţelor solide (v. cap. VI şi VII), se poate face fără *supraîncălzire.* Cristalizarea, condensarea şi celelalte schimbări de stare, care încep din interiorul (masa) corpului, decurg numai după mecanismul descris mai sus.

Prin creşterea temperaturii, energia cinetică medie moleculară creşte de asemenea şi probabilitatea sau viteza formării germenilor (creşterea embrionilor) de

[1]) Cu ajutorul tabelelor de integrare

condensare și cristalizare se depărtează și mai mult de valoarea sa medie dată de relațiile (VIII.1) și (VIII.2), la fel ca și în cazul micșorării presiunii sau concentrației.

Pe de altă parte, o dată cu temperatura crește exponențial și *fluiditatea* mediului, conform relației cinetice (III. 22), ceea ce face ca atît viteza de formare a germenilor (egală cu viteza de creștere a embrionilor) cît și viteza de formare a noii faze (viteza de creștere a germenilor sau a nucleelor) să crească de asemenea. Din combinarea acestor două acțiuni contrare (micșorarea probabilității de formare și creșterea fluidității mediului) rezultă că viteza de formare a germenilor (nucleelor), cum și aceea de formare a unei noi faze va trece totdeauna printr-un maxim, la o variație continuă a temperaturii, fapt verificat și prin experiențele amintite ale lui B. Tammann (v. fig. VIII.1).

Efectuînd precipitarea din soluție a diferitelor săruri insolubile, de exemplu AgJ, $BaSO_4$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ etc. în diferite condiții, P. P. Weimarn a observat în cursul experiențelor sale, clasice, că starea produșilor de reacție rezultați se poate schimba foarte mult cu condițiile respective.

Dacă se iau, de exemplu, două soluții saturate de $FeCl_3$ și $K_4[Fe(CN)_6]$ și se efectuează reacția de precipitare respectivă chiar cu aceste soluții, amestecate în proporție de o parte din prima soluție și două părți din cea de-a doua, albastrul de Berlin rezultat va avea o formă de gel, care prin diluare poate trece și în sol.

Dacă în loc de a folosi o soluție saturată a primului reactiv se ia o soluție obișnuită obținută prin adăugarea a 1—2 ml soluție saturată la 100 ml apă, se obține precipitatul cristalin, cunoscut din chimia analitică; dacă se ia o soluție foarte diluată (1—2 picături soluție saturată la 100 ml apă) se obține un sol albastru limpede, ca și prin diluarea gelului din prima experiență.

Chiar și $BaSO_4$, precipitatul atît de stabil folosit în chimia analitică, dacă se prepară dintr-o soluție de $Ba(CNS)_2$ mai diluată de 0,001 n (de ex. 0,0005 n) se obține sub formă de sol persistent, pe cînd dacă se prepară dintr-o soluție de 0,1 n — 0,05 n $Ba(SCN)_2$ se obține sub formă de precipitat cristalin macroscopic, foarte stabil ca de obicei.

Aceste rezultate, cu totul speciale, au fost explicate prima dată, calitativ, de W e i m a r n, pe baza formării aceloraşi germeni de cristalizare ca și germenii schimbărilor de stare, menționați anterior.

După cum rezultă din aceste experiențe, factorii principali de care depinde forma stării rezultate și timpul în care are loc schimbarea de stare sînt: solubilitatea c_s, concentrația c și raportul sau diferența acestor două mărimi (suprasaturarea) ale substanței considerate.

Cînd suprasaturarea este suficient de înaintată, gradul de dispersie al produșilor insolubili rezultați dintr-o reacție oarecare este de asemenea mare (coloidal) dacă și concentrația reactanților este foarte mare sau foarte mică. Cu alte cuvinte„ la o variație continuă a concentrației reactanților gradul de dispersie al produșilor insolubili rezultați dintr-o reacție trece printr-un minim“ (*regula lui Weimarn*).

Această regulă a lui Weimarn este redată mai sugestiv în fig. VIII. 2, unde s-a reprezentat în locul gradului de dispersie $\frac{1}{d}$ variația diametrului particulelor d cu normalitatea reactivului. Cele două minime de pe grafic corespund respectiv formării solului și gelului de $BaSO_4$.

Aceeaşi experienţă cu $BaSO_4$ se poate repeta şi în alte condiţii, cu totul diferite, schimbînd, de exemplu, apa cu un alt dizolvant : alcool şi apă în proporţie de 1 : 1 sau, mai bine, cu un amestec de apă şi alcool propilic de concentraţie

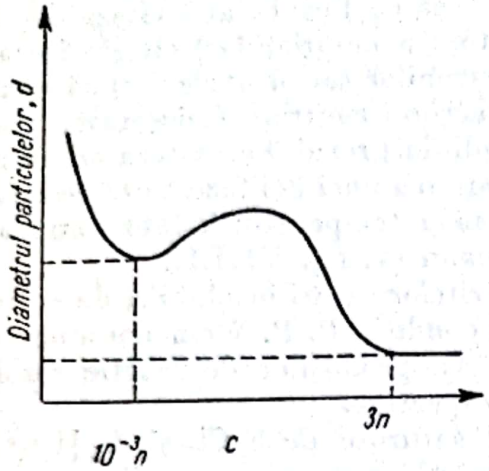


Fig. VIII.2. Regula Weimarn la formarea $BaSO_4$ prin reacţia : $Ba(SCN)_2 + MnSO_4$.

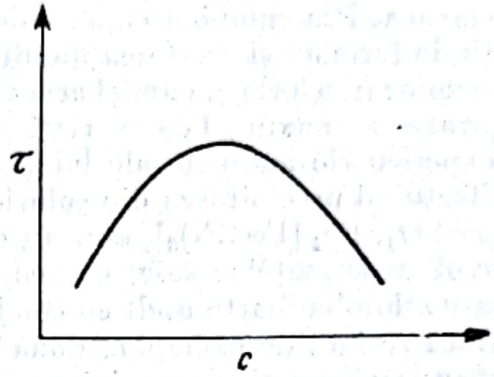


Fig. VIII.3. Variaţia coeficientului de turbiditate (τ) la formarea $BaSO_4$ în amestec de propanol şi apă, în funcţie de concentraţie.

variabilă (K. Wolf). Se obţine astfel ca rezultat al variaţiei gradului de dispersie o turbiditate variabilă, care trece printr-un maxim corespunzător domeniului de formare a solilor cu particule coloide caracteristice (v. fig. VIII.3).

În toate aceste experienţe, rolul principal îl are — după cum a atras atenţia prima dată Weimarn — viteza de formare a germenilor din embrioni şi viteza de creştere a acestora (sau de formare a particulelor coloide) sau, după Freundlich, raportul acestor două viteze.

Pe această bază, R. Zsigmondy a preparat soli de aur monodispersi cu un grad de dispersie determinat, cunoscuţi sub numele de *solii de aur ai lui Zsigmondy*. Metoda constă în adăugarea, sub o puternică agitare, a unei cantităţi variabile dintr-un sol de aur (I) preparat în prealabil prin metoda Faraday (reducere cu fosfor), la un amestec slab alcalinizat de $HAuCl_4$ şi diverşi reducători (NH_2OH, N_2H_3OH, H_2O_2 etc.).

Particulele primului sol de aur (I) îndeplinesc rolul de germeni pentru formarea celorlalţi soli de aur care, în lipsa solului de „însămînţare", se formează foarte greu şi au o structură foarte variabilă (polidispersă). Experienţa poate fi repetată, cum a arătat The Svedberg mai tîrziu, şi cu un sol fin, obţinut prin reducere cu CH_2O conform ecuaţiei :

$$4HAuCl_4 + 6CH_2O + 11\ Na_2CO_3 \rightarrow 6HCOONa + 4\ Au + 11\ CO_2 + 16\ NaCl + 5\ H_2O$$

adăugat la un alt sol proaspăt obţinut prin reducere cu H_2O_2, conform ecuaţiei :

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 + 8\ NaOH \rightarrow 2Au + 3O_2 + 8NaCl + 8H_2O$$

Adăugînd solul de însămînţare de mai sus la diverse stadii ale reacţiei şi măsurînd conductivitatea electrică a amestecului se obţine un grafic ca acela

din fig. VIII.4. Din această figură reiese clar rolul germenilor și anume : cu cît germenii sînt adăugați după un timp mai scurt, cu atîta solul rezultat este format dintr-un număr mai mare de particule și deci conductivitatea lui este mai mare.

Cînd solul-germene se adaugă dintr-o dată, în cantitate mai mare, primul proces — formarea acestor germeni — începe și formarea solului este condiționată numai de procesul următor, al creșterii germenilor (formării particulelor propriu-zise). Cum germenii în jurul cărora are loc acest al doilea proces sînt foarte mici în raport cu particulele finale, ei pot fi considerați de aceeași dimensiune — monodispersă (deși în realitate și primul sol este polidispers).

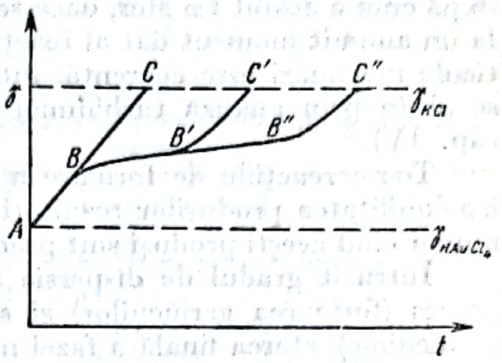


Fig. VIII.4. Variația conductivității γ cu timpul la formarea solului de Au cu H_2O_2, prin adăugarea unui alt sol mai fin de însămînțare (preparat cu CH_2O). Cele trei ramuri ale curbei reprezintă respectiv :

ABC — amestec cu sol de însămînțare adăugat de la început; *ABB'C'* — amestec în care solul de însămînțare s-a adăugat în momentul corespunzător punctului *B'*; *ABB''C''* — amestec fără sol de însămînțare.

Cum și numărul germenilor n este, în acest caz, foarte mare, fluctuațiile (proporționale cu $\sqrt{n}$) sînt, de asemenea, foarte numeroase și mici, iar solul final rezultat este monodispers și format din particule cu atît mai mici, cu cît cantitatea de sol-germene adăugată este mai mare. În fig. VIII.5 s-a reprodus, după Tammann, o microfotografie a primilor germeni de cristalizare a betolului, care arată dimensiunile foarte mici și aproximativ egale ale acestor germeni.

Pe o cale asemănătoare se prepară și alți soli monodisperși sau polidisperși, cum sînt, de exemplu, solii de sulf, preparați de La Mer prin reducerea $Na_2S_2O_3$ cu acizi, conform reacției :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow S + SO_2 + 2NaCl + H_2O$$

cunoscută mai de mult în chimia analitică.

Cînd această reacție se efectuează în soluție diluată ($\approx$0,003 m), rezultă un sol de sulf *monodispers*, deoarece într-o astfel de soluție se formează brusc un mare exces de sulf sub formă de soluție suprasaturată și cînd suprasaturarea este mare, numărul germenilor este de asemenea foarte mare, ca și în cazul solilor precedenți de aur.

În cazul în care aceeași reacție se efectuează în soluție concentrată, solii rezultați sînt *polidisperși*, deoarece în soluții concentrate suprasaturarea este mult mai mare chiar de la începutul reacției și formarea produsului în astfel de soluții este condiționată numai de procesul final al creșterii germenilor care dau solul polidispers respectiv.

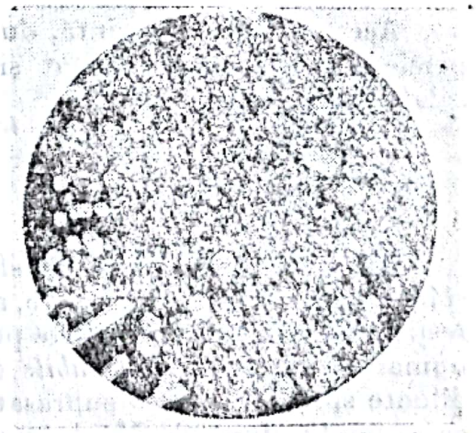


Fig. VIII.5. Primii germeni de cristalizare, spontană, a betolului.

Solii de sulf preparați în astfel de condiții sînt colorați în roșu-portocaliu, intens,

cu nuanțe variabile, după concentrație, ceea ce a determinat pe unii autori să denumească acest efect „crepusculul chimic".

Se mai pot obține soli monodisperși cu un grad de dispersie determinat, după cum a arătat La Mer, dacă se oprește reacția de mai sus, prin adaos de KJ la un anumit moment dat al reacției. Întrucît lumina difuzată de astfel de particule mai mari este coerentă, intensitatea ei variază cu lungimea de undă și se obțin prin analiză turbidimetrică „spectre Tyndall de ordin superior" (v. cap. IV).

Toate reacțiile de formare a solilor sînt condiționate, în primul rînd, de insolubilitatea produșilor rezultați și regulile precedente sînt valabile, evident, numai cînd acești produși sînt practic insolubili.

Întrucît gradul de dispersie al acestor produși crește cu viteza primului proces (formarea germenilor) și scade cu viteza celui de-al doilea (creșterea germenilor), starea finală a fazei noi formate va depinde totdeauna de raportul acestor două viteze.

După W e i m a r n, viteza de formare a *germenilor* v_1 din experiențele descrise mai sus trebuie să fie proporțională cu suprasaturarea $(c - c_s)$ și invers proporțională cu solubilitatea c_s, sau:

$$v_1 = \frac{K_1 (c - c_s)}{c_s} .$$

Viteza de creștere a *particulelor* v_2 este egală cu viteza de difuziune a reactanților spre germenii respectivi, dată de relația lui Fick (III.1):

$$v_2 = K_2 (c - c_s).$$

În constanta K_2 din această relație se includ toți parametrii din relația (III.1), care sînt constanți la unul și același sistem.

În acest caz raportul v_1/v_2 devine:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{K}{c_s} .$$

Acest raport reprezintă, după H. F r e u n d l i c h, tocmai gradul de dispersie (Δ), al solului rezultat și care trebuie să fie deci *invers proporțional cu solubilitatea*, adică

$$\Delta = \frac{K}{c_s} . \qquad \text{(VIII.3)}$$

Solubilitatea particulelor sferice foarte mici este însă, cum s-a menționat și înainte (Cap. VI.A), mai mare, astfel încît pentru a obține soli stabili, substanțele respective trebuie să fie foarte puțin solubile. Rezultatele cele mai bune se obțin numai cu substanțe *insolubile* ($BaSO_4$, AgCl, metale etc.) și în soluții foarte diluate spre a realiza o suprasaturare suficientă. În tabela VIII.1 se compară ca exemplu, după S. M. L i p a t o v, ordinul de mărime al timpului de sedimentare care, conform celor arătate în Cap. II, este proporțional cu gradul

de dispersie al diferitelor precipitate cu produs de solubilitate diferit iar în tabela VIII.2, starea fizică a $BaSO_4$ în funcție de suprasaturație $c - c_s$.

b. Termodinamica formării unei noi faze. Raza critică. Gradul de dispersie maxim la care se poate ajunge într-un sistem dat poate fi calculat dacă, pe lîngă considerațiile precedente, se ține seama și de condițiile echilibrului termodinamic respectiv.

TABELA VIII.1

Produsul de solubilitate și timpul de sedimentare al cîtorva precipitate

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Timpul de sedimentare
$BaSO_4$	$2{,}94 \cdot 10^{-4}$	minute
AgCl	$1{,}52 \cdot 10^{-6}$	ore
AgJ	$3{,}53 \cdot 10^{-7}$	săptămîni

TABELA VIII.2

Starea fizică a precipitatului de sulfat de bariu

Supraturația	Timpul de sedimentare	Starea fizică
0,0006	1 an	Sol limpede
0,0006—0,0096	ore — luni	Suspensie
0,0096— 4,38	secunde	Cristale vizibile
4,38—17,51	instantaneu	Precipitat microcristalin
17,51—40,90	—	Gel

O picătură sferică foarte mică este în echilibru cu mediul înconjurător la o presiune de vapori totdeauna mai mare decît tensiunea vaporilor saturanți corespunzători, cu valoarea dată de ecuația fundamentală Kelvin-Helmholz (VI.2). Din această cauză, suprasaturarea necesară condensării vaporilor este tot atît de mare ca și suprasaturarea soluțiilor necesară formării germenilor de cristalizare. Tot astfel, o particulă sferică, aflată într-un lichid, este în echilibru cu mediul respectiv atunci cînd concentrația substanței respective în mediul considerat are valoarea maximă, corespunzătoare solubilității. W o. O s t w a l d (1897) și mai tîrziu H. F r e u n d l i c h (1932) au arătat că se poate scrie și pentru dizolvare o relație analogă relației (VI.2) :

$$\frac{RT}{V_M} \ln \frac{c_{s \cdot r}}{c_s} = \frac{2\sigma}{r}, \qquad \text{(VIII.4)}$$

în care $c_{s \cdot r}$ este solubilitatea particulelor sferice de rază r și volum molecular V_M, iar c_s—solubilitatea cunoscută a aceleiași substanțe.

La relația (VIII. 4) se poate ajunge la fel ca și la relația (VI. 2) scriind că, la echilibru, lucrul efectuat de variația presiunii sau a potențialului chimic μ este egal cu lucrul forțelor superficiale, ceea ce se exprimă prin relația :

$$(\mu - \mu_0)\, dn = \sigma\, ds$$

unde μ are valoarea cunoscută [(II.11) din Anexă], iar dn și ds sînt respectiv :

$$dn = 4\pi r^2\, dr / V_M;\ ds = 8\pi r dr$$

de unde se obține relația generală (VI.2) sau (VIII.4).

Scanned with OKEN Scanner

După cum rezultă din tabelele VIII.3 şi VI.11, cele mai mari variaţii de presiune a vaporilor la condensare respectiv de solubilitate la precipitare din soluţie se produc tocmai în domeniul coloidal ($r = 10^{-7}...10^{-8}$ cm).

TABELA VIII.3

Variaţia presiunii de echilibru şi a energiei de formare E/kT a picăturilor sferice de apă la condensarea atmosferică

Raza picăturilor cm	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
$\frac{p_r}{p_s}$	1,001	1,015	1,11	2	5	10	10^2	10^3
$\frac{E}{kT}$	$8{,}4 \cdot 10^7$	$8{,}4 \cdot 10^5$	$8{,}4 \cdot 10^3$	$1{,}9 \cdot 10^2$	35	17	4,3	1,9

Energia de formare $E_f = E/kT$ a picăturilor din această tabelă a fost calculată de M. Volmer (1926) cu relaţia :

$$E_f = E_s - E_p$$

unde

$$E_s = 4\,\pi\,r^2\,\sigma \text{ şi } E_p = (4\,\pi\,r^3/3V_M\,\rho)\,RT \ln (p/p_s)$$

din care se deduce, ţinînd seama şi de relaţia (VI.2) :

$$E_f = \frac{16\,\pi\,\sigma^3\,M^2}{3\left(\rho\,RT \ln \frac{p}{p_s}\right)^2}. \qquad \text{(VIII.5)}$$

Verificarea directă, experimentală a relaţiilor (VI.2) şi (VIII.4) a fost efectuată de I. S. Lealikov (1940) în cazul unui aerosol de Hg şi de La Mer şi R. Gruen (1952) în cazul unei soluţii de dioctil-ftalat în toluen prin măsurarea directă a presiunilor de vapori şi a concentraţiei soluţiilor respective.

După cum se observă uşor, membrul al doilea al relaţiei (VI. 2) sau (VIII. 4) reprezintă tocmai presiunea capilară calculată de Laplace din presiunea internă a lichidelor, conform relaţiei (VI.7), în mod cu totul independent de relaţia (VI.2). Cînd picăturile nou formate ale unui lichid sînt în echilibru, această presiune internă (sau de coeziune) trebuie să corespundă întocmai presiunii vaporilor dată de relaţia (VI.2).

Presiunea internă fiind şi aceasta, la rîndul ei, echilibrată de presiunea hidrostatică, ea poate fi calculată şi chiar determinată, direct, experimental, în unele cazuri.

Astfel, cînd în locul picăturilor propriu-zise, se consideră primele bule de gaz ale unei spume (v. şi Cap. XI), presiunea internă care trebuie echilibrată de presiunea de echilibru dată prin relaţia (VI. 2), va fi conform relaţiei (VI.7) :

$$p_i = p_e - \frac{2\sigma}{r}$$

în care p_e este presiunea, măsurată direct la manometru, a bulelor de gaz formate (sau a „spumei elementare").

Reprezentînd pe același grafic variația presiunii de echilibru (curba *1*) a vaporilor dată de relația (VI.2) și variația presiunii „de coeziune" (curba *2*) se obține, cum se vede în fig. VIII.6, un punct la intersecția celor două curbe, în care presiunile fiind egale, picăturile (bulele) sînt în echilibru termodinamic. Raza particulelor sferice corespunzătoare acestei presiuni minime de echilibru a fost numită *raza critică*.

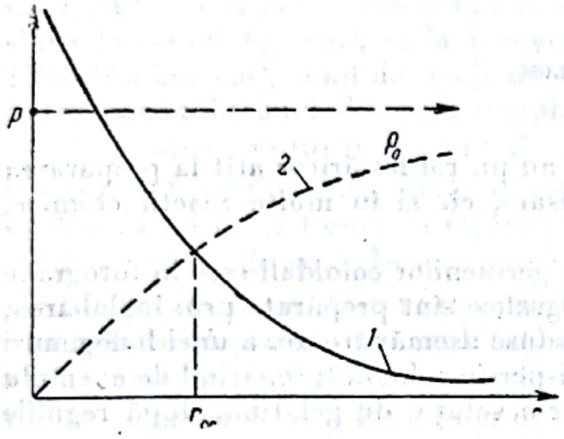


Fig. VIII.6. Raza critică r_{cr} a bulelor spumei elementare.

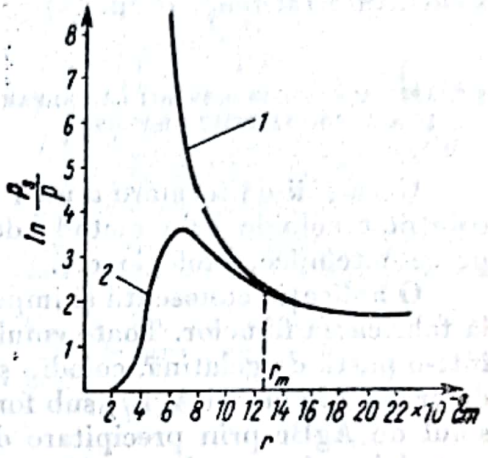


Fig. VIII.7. Raza minimă r_m a primelor nuclee sferice de condensare spontană a vaporilor de apă.

Un alt caz, deosebit, mai general decît acesta de mai sus, este acela al particulelor sferice încărcate electric cu o sarcină (sau potențial) constantă, la densitate electrică ε, de asemenea constantă. Presiunea capilară a acestor particule este dată de relațiile generale (V.1) și (VIII.22) (J. J. Thomson 1888) forma :

$$p = \frac{2\sigma}{r} - \frac{Q^2}{8\pi r^4 \varepsilon}.$$

În fig. VIII.7 se reprezintă, ca și în cazul precedent, variația celor două presiuni caracteristice ale picăturilor, respectiv neutre (curba *1*) și încărcate[1]) electric (curba *2*), ale apei.

Punctul de intersecție al acestor curbe corespunde și în acest caz razei celor mai mici nuclee (germeni) în jurul cărora condensarea decurge spontan. În cazul apei, redat în fig. VIII.7, această rază este de circa 14 Å, ceea ce corespunde unor particule sferice cu un diametru minim de circa 10 diametre moleculare, limită de la care, după cum a arătat autorul lucrării de față (1946), începe foarte probabil și formarea primelor straturi de lichid ordinar formate prin condensare capilară pe suprafața adsorbanților.

Pe lîngă sarcinile electrice, care sînt determinate de obicei de electroliți, raza critică a germenilor schimbării de stare se mai poate micșora prin prezența suprafețelor rugoase sau capilare (cum sînt însăși pereții vaselor în care se fac

[1]) Cu o unitate de sarcină.

precipitările), a substanțelor tensioactive [(care micșorează însăși presiunea capilară conform relației (VI. 7)] și în general a diferitelor adaosuri : impurități, urme de substanțe străine etc.

De aceea, pe lîngă concentrație, suprasaturare și temperatură, al patrulea factor important în desfășurarea procesului de formare a unei noi faze îl reprezintă adaosurile, al căror rol va fi discutat mai amănunțit la fenomenul general de *solubilizare coloidală* (Cap. X).

§ 3. APLICAȚIILE CONDENSĂRII LA PREPARAREA SOLILOR ȘI A ALTOR SISTEME DISPERSE

Germenii de formare a unei noi stări au un rol hotărîtor atît la prepararea soluțiilor coloide prin metode de condensare, cît și în multe reacții chimice, procese tehnice, biologie etc.

O aplicație cunoscută și importantă a germenilor coloidali este în fotografie la fabricarea filmelor. Toate emulsiile fotografice sînt preparate prin înglobarea, într-o pastă de gelatină, colodiu și alte produse asemănătoare, a unei halogenuri de argint (de obicei AgBr) sub formă de dispersie coloidă (preparînd de exemplu solul de AgBr prin precipitare direct într-o soluție de gelatină, după regulile metodelor de „condensare").

Bromura de argint și substanțele asemănătoare utilizate în fotografie sînt substanțe fotosensibile, capabile să producă în emulsia respectivă, sub acțiunea luminii, imagini latente.

Imaginile latente, formate din halogenuri de argint, sînt solii de germeni, invizibili, formați conform reacțiilor fotochimice :

$$Br^- + h\nu = Br + e \text{ și } Ag^+ + e = Ag$$

Numărul atomilor de Ag (sau de germeni) este proporțional, conform acestor ecuații, cu numărul de fotoni absorbiți ($h\nu$).

Prin operația de developare (completarea reacției de reducere cu revelatori), solul de germeni se transformă într-un dispers macroscopic vizibil, adică în imaginea propriu-zisă.

În ultimul timp s-au obținut astfel de soli fotosensibili și prin înglobarea în sticlă a diverselor metale care colorează sticla : Au, Cu, Ag, Se etc.

Imaginile latente obținute în sticlele fotosensibile se developează prin încălzire la temperaturi relativ înalte (500—700°C).

Această nouă ramură a tehnicii fotografice, bazată pe soli solizi de germeni și metale coloidale, este în curs de dezvoltare, începînd din 1950 (J. Alexander).

Un alt exemplu, nou și original, de aplicare a germenilor este acela al deshidratării pe cale umedă a ghipsului.

Încă din secolul trecut se știa (J. Johnston 1838, van' t Hoff 1900 ș.a.) că o suspensie de sulfat de calciu încălzită la circa 100° C și filtrată la cald (circa 70°C) se deshidratează transformîndu-se în ipsos (sulfat de calciu semihidrat) ca și prin deshidratarea uscată, simplă.

Pentru a efectua, însă, această reacție în condiții industriale, economice, este necesar ca la suspensia de mai sus să se adauge o cantitate corespunzătoare

din anumite săruri solubile în special $CaCl_2$, NaCl etc. Se realizează astfel, pe lîngă o deshidratare cantitativă, și un produs foarte omogen monodispers, format din microcristale de aceeași dimensiune (particule de circa 50 × 100 μ), din care se obțin betoane de ipsos cu rezistență mecanică de 5—10 ori mai mare decît acelea obținute din ipsos simplu.

Produsul preparat de autorul lucrării de față, a cărui microfotografie a fost reprodusă în fig. VIII. 8 a dat o rezistență la compresiune de 4—500 kgf/cm², și la încovoiere, de 130—150 kgf/cm², fiind de 4—5 ori mai rezistent decît betonul de ipsos simplu.

Fig. VIII.8. Microcristalite monodisperse de ipsos preparat de autor prin deshidratare pe cale umedă a ghipsului în prezența $CaCl_2$ + KCl.

Formarea acestui ipsos special, numit și ipsos α sau ipsos de înaltă rezistență, se poate explica la fel ca și formarea solilor monodisperși de aur și de sulf. În condițiile speciale ale preparării, amintite mai sus, solubilitatea semihidratului scade foarte mult față de aceea a ghipsului inițial, formînd o soluție suprasaturată. Din această soluție suprasaturată a semihidratului se separă apoi un număr foarte mare de germeni, în jurul cărora cresc ulterior microcristalele de ipsos α monodispers [1]).

Prin schimbarea condițiilor de condensare, soluțiile coloide, cum sînt solii de Au, S și $BaSO_4$ descriși mai sus, sau alți soli, cum sînt solii de Ag, AgJ, As_2S_3, $FeO \cdot OH$, H_2SiO_3 etc. se pot obține sub cele mai variate forme, după condițiile condensării, așa cum se arată în continuare.

Reacțiile chimice principale prin care se obțin soli liofobi de produși insolubili, neorganici, sînt : reacțiile de dublu schimb (precipitare); reacțiile de oxido-reducere și reacțiile de hidroliză.

a. **Reacțiile de dublu schimb.** *Solii de iodură de argint* preparați prin precipitarea $AgNO_3$ cu KJ prezintă proprietăți cu totul diferite dacă precipitarea se face în exces de KJ sau în exces de $AgNO_3$.

În primul caz, hidrosolul de AgJ este electronegativ (prin electroforeză, Ag migrează la anod), și electropozitiv, în cazul al doilea, ceea ce conferă o structură deosebită și liosferei celor două produse (v. paragraful următor).

Ionii donori de sarcină sînt, în primul caz, J^- și, în cazul al doilea Ag^+, adsorbția preferențială a acestor ioni și nu a ionilor contrari (respectiv K^+, în primul caz, și NO_3^- în cazul al doilea) are loc după regulile adsorbției ionice Fajans-Paneth (v. cap. VII).

Sulfurile coloidale, dintre care cele mai stabile sînt As_2S_3 și Sb_2S_3, formate după ecuația :

$$2As(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

[1]) Proces invers față de procesul, cunoscut, de întărire sau *priză* a pastei de ipsos. În acest caz, cum se știe, ipsosul este acela care, avînd solubilitatea mai mare decît ghipsul, formează prin hidratare o soluție suprasaturată de ghips.

pot avea de asemenea un strat dublu (stabilizator) diferit, după cum reacția de mai sus se efectuează în prezența unui exces de H_2S, care disociază slab conform ecuației cunoscute :

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

sau în prezența unui exces de acid arsenios :

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^-$$

Solii de sulfuri, deși pot avea, cum rezultă din cele de mai sus, o structură diferită, sînt totdeauna numai electronegativi („acidoizi").

Acidul silicic coloidal, format după ecuația generală :

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3 + 2NaCl$$

prezintă de asemenea mai multe stări, în funcție de *p*H-ul la care se sfîrșește reacția, în funcție de concentrație și de substanțele străine (electroliți) în prezența cărora se găsește. Stările coloidale se obțin, de obicei, în soluții, fie foarte alcaline ($pH > 10$), fie puternic acide ($pH < 3$).

Toți solii de acid silicic sînt electronegativi (migrează prin electroforeză la anod), cu excepția solilor foarte acizi, care sînt singurii soli de acid silicic electropozitivi, avînd un strat dublu cu potențial $\zeta \approx 0{,}06$ V și sarcinile pozitive orientate spre mediul înconjurător. Prin studiul vitezei de difuziune (B r i n t z i n g e r, J a n d e r, ș.a. 1941), s-a stabilit, de asemenea, și prezența unor produși micromoleculari, ca : H_2SiO_3 sau $H_2Si_2O_5$ care rezultă conform echilibrului :

$$2SiO_3H_2 \rightleftarrows H_2Si_2O_5 + H_2O$$

produșii micromoleculari fiind stabili numai în soluții diluate proaspete și slab acide sau bazice (W i l l s t ä t t e r). Majoritatea solilor de acid silicic sînt, însă, soli liofili, care se formează prin reacția de policondensare generală :

$$n(SiO_2)\,(H_2O)_2 \rightarrow (SiO_2)_n\,(H_2O)_{n+1} + (n-1)\,H_2O$$

toți polimerii pe bază de Si avînd legătura caracteristică ($\equiv$ Si — O — Si $\equiv$) numită și *legătură siloxanică*. De aceea, studiul acidului silicic coloidal va fi reluat în Cap. IX, la studiul general al coloizilor liofili anorganici.

b. **Reacțiile de oxido-reducere.** Aceste reacții se aplică la prepararea solilor de S, Au (descriși anterior) și, în general, a metalelor grele în stare coloidală.

Solii de argint se obțin prin reducere cu tanin (1%) în mediu alcalin (Na_2CO_3), prin reducere cu $N_2H_4 \cdot H_2O$ (circa 0,05%), hidrochinonă, citrat de sodiu etc.

Solii de Ag preparați prin reducere cu citrat dublu de sodiu și fier (metoda C a r e y-L e a, 1889) sînt singurii soli metalici concentrați (pînă la 10%) care se pot prepara fără stabilizator (L o t t e r m o s e r). Rolul fierului în această reacție nu a fost explicat pînă acum.

Solii de aur se pot obține întrebuințînd, pe lîngă reducătorii menționați (P, CH_2O, NH_2OH, $N_2H_4 \cdot H_2O$, H_2O_2, tanin, hidrochinonă, acid citric), orice alt reducător: alcool, hidrogen, oxid de carbon și alte gaze reducătoare.

Un reducător cunoscut, cu ajutorul căruia se obține „purpura lui Cassius", este clorura stanoasă, care reacționează conform ecuației cunoscute din chimia analitică :

$$2HAuCl_4 + 3SnCl_2 \rightarrow 3SnCl_4 + 2Au + 2HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod analog se obțin *purpurele* de Ag, Pt, Hg și alte metale nobile. Uneori (de ex., la prepararea purpurei de Ag) este avantajos să se înlocuiască $SnCl_2$ cu $Sn(NO_3)_2$, spre a evita coprecipitarea clorurilor insolubile (AgCl etc.).

La prepararea tehnică a purpurelor se adaugă totdeauna și *stabilizatori* sau *protectori*, care sînt menționați mai jos. În cazul purpurelor, stabile fără adaosuri, se admite că însuși acidul stanic este un protector anorganic. Deși solii metalici pot lua cele mai variate culori (prin schimbarea condițiilor), solii de aur sînt, în condiții obișnuite, roșii, solii de argint — galbeni pînă la verde închis, solii de platină sînt galbeni pînă la brun, solii de paladiu — negri, cei de arsen sînt bruni deschiși, solii de stibiu — bruni închiși și cei de telur, bruni (E d e l m a n n).

Sărurile metalice se pot reduce, de asemenea, și cu ajutorul curentului electric. În acest caz nu se obțin însă solii metalelor ca atare, ci solii combinațiilor lor cu apa și cu celelalte substanțe din soluție, cum este de exemplu solul de Ag_2O obținut prin electroliza $AgNO_3$ diluat, cu electrozi de platină (L o t t e r m o s e r, B a u s c h, 1926).

Pentru a obține soli metalici prin această metodă trebuie să se lucreze într-o atmosferă reducătoare (H_2), trecînd un curent electric mai puternic, sub formă de descărcări obscure (v. § 4). Se obțin astfel soli de Au, Ag, Pt, Pd, Sb, As, Te etc. (M i y a m o t o, 1936).

Electroliza poate servi de asemenea și la prepararea prin oxidare a solilor diferitelor combinații metalice, folosind un anod din metalul respectiv, scufundat în soluția anionului cu care se combină, și separat de catod printr-un sifon electrolitic cu silicagel, spre a evita reacțiile cu alcaliile formate.

Prin această interesantă metodă, pusă la punct de N. P. P e s k o v și B. S a p r o m e t o v (1934), se pot prepara soli de AgJ, CdS, $PbCO_3$, $FePO_4$, $Cu(AsO_2)_2$ și alți soli diluați (circa n/1000). Se lucrează la cald (80°C) și cu o densitate de curent mică.

Solii obținuți sînt, în general, electronegativi. Nu se pot obține soli de cloruri; în schimb, solii de acetați se pot obține la concentrații mari, din cauza *p*H-ului mai mic al acestora.

O clasă de reacții de oxido-reducere care dau produse coloidale deosebit de fine și uniforme (monodisperse) sînt reacțiile în flacără, cum este reacția de obținere a *negrului de fum* din metan, aplicată în industrie pe scară mare în țara noastră.

Tot astfel, prin ardere în flacără, în special a *clorurilor*, se pot obține pulberi fine monodisperse (de circa 0,015 μ) de ZnO, SiO_2 și TiO_2 (v. și Cap. XI).

c. **Reacțiile de hidroliză.** Hidroliza avînd loc, prin definiție, în cazul sărurilor acizilor și bazelor slabe, este o reacție foarte indicată pentru prepararea solilor liofobi, atunci cînd hidroxizii rezultați sînt insolubili. Acizii și bazele slabe rezultate din această reacție produc în mod optim suprasaturarea prevăzută de legile generale ale germinației coloidale și stabilizează solii rezultați.

Sărurile cel mai des folosite pentru obținerea solilor liofobi prin hidroliză sînt: nitrații, acetații, și mai rar, clorurile.

Solii cei mai stabili se obțin prin hidroliza alcoolaților, în special etilici și metilici, de metale grele și alte elemente, ca etoxidul de fier, etoxidul de Cr, Al, apoi esterul metilic sau etilic al acidului silicic etc.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția care are loc în cazul etoxidului de Fe, de exemplu :

$$Fe(OC_2H_5)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3C_2H_5OH$$

duce la un hidroxid coloid liofob, brun închis, electronegativ și în stare perfect pură (G r i m a u x, 1884; T h i e s s e n, 1929), dar foarte sensibil la electroliți.

Acest sol se stabilizează cu NaOH (prin electronegativare) sau cu $FeCl_3$ (prin electropozitivare), după schema :

$$[Fe(OH)_3]_x \cdot OH^- \ldots Na+$$

sau

$$[Fe(OH)_3]_x H+ \ldots Cl^-$$

dispersoidul fiind *electronegativ* în primul caz și *electropozitiv* în cazul al doilea.

Deosebit de hidroliza completă, redată prin ecuația chimică precedentă care duce la formarea hidroxizilor propriu-ziși, combinațiile fierului pot hidroliza și parțial după schemele :

$$FeCl_3 + H_2O \rightarrow FeClO + 2HCl$$

sau

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow FeO \cdot OH + 3HCl$$

Oxizii bazici, ca de exemplu $FeO \cdot OH$ și sărurile bazice, ca FeClO, care se formează prin aceste reacții, complică foarte mult posibilitățile de formare a solilor respectivi, obținîndu-se o varietate mare de produși diferiți, în funcție de *p*H, de concentrație și de ionii străini din soluție.

În general, hidrosolii acestor produși de hidroliză sînt electropozitivi și rămîn astfel chiar după o dializă mai îndelungată (W. B i l t z, 1902), prin unirea cu acizii sau cu sărurile acestor acizi din soluție, cum este de exemplu produsul :

$$(xSnO_2) \cdot Sn^{4+} \ldots 4NO_3^-$$

Prin încălzire, oxizii simpli sau bazici ai metalelor devin uneori mai insolubili (liofobi), dînd soli opalescenți sau tulburi.

Așa-numitele forme β ale oxizilor rezultați astfel sînt forme cu o structură diferită, mai compactă, ale uneia și aceleiași combinații (L o t t e r m o s e r). Astfel, sînt, de exemplu, $ZrOCl_2.8H_2O$, $SnO_2.H_2O$ etc.

Hidroliza simplă, chimică, de mai sus, nu trebuie confundată cu procesul ce are loc la formarea hidrosolilor prin acțiunea (liofilizantă) a apei asupra unor produși insolubili, cum sînt sulfurile, sulful, rășinile etc. Acest proces de hidroliză deosebit, denumit de Lottermoser „hidroliză aparentă", se bazează pe acțiunea apei numai asupra stratului extern al particulelor (micelelor) și poate fi pus în evidență printr-o sugestivă experiență a aceluiași autor cu HgS și Na_2S sau K_2S.

Dacă se tratează cu apă o soluție de HgS_2Na_2 preparată cu un exces mic de Na_2S, soluția se transformă într-un sol negru-brun, din ce în ce mai închis la culoare. Dacă se supune aceluiași tratament o soluție de HgS_2Na_2 preparată cu un mare exces de Na_2S, operația precedentă nu mai duce la formarea unui sol, ci a precipitatului, cunoscut, de HgS.

Cauza acestei comportări diferite a complexului HgS_2Na_2 este tocmai descompunerea acestuia prin hidroliză aparentă ce are loc *repede*, în primul caz (tot astfel cum se formează și germenii respectivi de HgS), și *foarte încet* în cazul ultim.

Scanned with OKEN Scanner

d. Condensarea chimică în prezența coloizilor de protecție. Soluțiile coloizilor liofili macromoleculari (v. Cap. IX), fiind mult mai stabile, au și asupra solilor liofobi o acțiune stabilizatoare, care permite prepararea de soli liofobi tot atît de concentrați și stabili ca și solii liofili corespunzători.

Acțiunea stabilizatoare a acestor soli liofili se numește *protejare coloidă*, iar solii respectivi, *coloizi de protecție*.

Principalii coloizi de protecție, care prezintă o importanță mai mare și în tehnică pentru realizarea diferitelor preparate coloidale industriale, sînt: gelatina, glutenul, amidonul, agar-agarul, guma arabică, acizii humici, reziduurile de la fabricarea celulozei și două produse de hidroliză alcalină a albuminei (ovalbumină, lactalbumină sau serumalbumină): protalbinatul și lisalbinatul de sodiu[1]) (C. P a a l, 1902).

Pe lîngă acești coloizi de protecție propriu-ziși se mai utilizează ca protectori și unele produse vîscoase care măresc stabilitatea prin mărirea viscozității solilor „protejați" astfel.

Din această categorie de protectori fac parte, de exemplu, lanolina, ligroina, glicerina, zahărul, sticla solubilă etc.

Solii protejați se pot prepara prin două metode generale deosebite: a) efectuînd reacțiile chimice cu însuși protectorul respectiv, cum se procedează de exemplu la prepararea solilor concentrați de argint protejați cu lisalbinat sau cu protalbinat de sodiu, care reduc la cald Ag_2O, transformînd solul inițial (de Ag_2O) în sol de argint și b) efectuînd reacțiile chimice în simpla prezență a protectorului, cum se prepară de exemplu, solul de AgJ protejat cu lanolină (se amestecă două soluții de $AgNO_3$ și KJ în lanolină), sau *solii de metale platinice* (Pd, Pt etc.) ai lui *Paal*; aceștia nu se pot reduce numai cu substanțe proteice, ci trebuie preparați cu reducători mai puternici, ca: $N_2H_4 \cdot H_2O$, NH_2OH, CH_2O etc. Este important de semnalat că acești soli metalici au nu numai o concentrație și o stabilitate mai mare, dar au și o activitate catalitică mult superioară pulberilor metalice simple.

Astfel, 1 cm^3 de sol de reniu redus cu NH_2OH și $N_2H_4 \cdot H_2O$ și protejat cu gumă arabică adsoarbe aproape 1 l hidrogen și are o activitate catalitică net superioară, chiar față de solii preparați prin metoda Paal (Z e n g h e l i s și S t a t h i, 1940).

În principiu, orice sol se poate concentra și stabiliza cu ajutorul coloizilor de protecție. Cele mai cunoscute exemple de soli protejați liofobi sînt solii metalelor nobile și platinice, utilizate în biologie, în cataliză și alte scopuri. Se protejează de asemenea, unii soli de oxizi, cum sînt oxizii de Hg, Bi, $Fe^{(III)}$, Co, Ni, Mn și oxizii metalelor platinice, protejați prin metoda Paal, solii unor hidroxizi, solii halogenurilor de argint utilizate în fotografie și unii organosoli, cum sînt solii de NaCl, NaBr, în benzen etc.

e. Prepararea prin condensare fizică. Deși metodele de condensare chimică sînt cele mai importante, se cunosc și o serie de metode *fizice* de condensare aplicate, îndeosebi, la prepararea organosolilor metalici și a unor soli speciali.

[1]) Aceste produse se prepară, după Paal, în patru etape: 1) încălzirea albuminei cu alcalii; 2) precipitarea fracționată a acidului protalbinic cu HNO_3; 3) neutralizarea cu NaOH a acidului protalbinic și lisalbinic rezultat, urmată de dializa sărurilor respective; 4) cristalizarea sărurilor respective prin evaporarea soluțiilor dializate, sau precipitare cu alcool.

Scanned with OKEN Scanner

Dezavantajul principal al metodelor fizice constă în faptul că, avînd loc în absența substanțelor chimice străine, solii obținuți sînt în general instabili și trebuie stabilizați ulterior, operație care reușește mai greu decît condensarea chimică, în prezența protectorilor sau a stabilizatorilor.

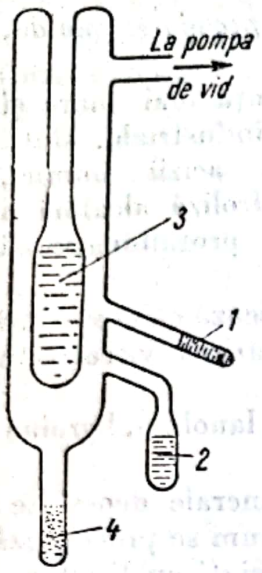


Fig. VIII.9. Aparat Roginski - Șalnikov: *1* — metalul; *2* — dizolvantul; *3* — vas cu aer lichid; *4* — solul condensat.

Dintre metodele de *condensare fizică*, cele mai cunoscute sînt: metoda schimbării dizolvantului, analogă precipitării și metoda condensării concomitente a dispersoidului și mediului de dispersie.

1. *Metoda schimbării dizolvantului*, amintită și mai înainte (pag. 331), la prepararea solilor liofobi de sulf (aplicată prima dată de P. Weimarn și B. Mališev), se mai aplică și la prepararea solilor de mastic, colofoniu sau de alte rășini, a solilor de parafină, a emulsiilor de ulei de ricin, petrol, uleiuri eterice și alte substanțe solubile în alcool sau în alți dizolvanți organici, dar insolubile în apă, sau invers.

2. *Metoda condensării concomitente* a fost realizată prima dată de N. N. Semenov în colaborare cu A. I. Șalnikov (1926) și perfecționată ulterior de S. Z. Roginski (1927), N. Tomașevski (1931) ș.a.

Metoda constă în coevaporarea, în același recipient, a metalelor care trebuie dispersate, împreună cu lichidele organice în care se vor dispersa (benzen, xilen, butadienă, eter etc.) și condensarea pe un perete răcit din exterior cu aer lichid (fig. VIII.9).

Solii de sodiu și potasiu în eter, preparați pe această cale, au o concentrație de 0,01—0,1%, sînt cei mai stabili (peste o lună) și au o colorație intensă, respectiv roșu-rubin și albastru-ultramarin. Se obțin, de asemenea, soli de rubidiu și cesiu, mai puțin stabili, cum și organosoli în xilen și în butadienă.

Metode asemănătoare, dar mai puțin generale, au fost puse la punct în decursul timpului de P. Weimarn, N. Sata (1934), I. Nordlund (1920), M. Polanyi și colab. (1926) ș.a.

O altă metodă de condensare, al cărei mecanism este atribuit însă unor catalizatori (H_2O_2) este metoda iradierii metalelor, în prezența dizolvanților cu lumină ultravioletă, radiații X și radiații α (The Svedberg, 1910; H. Nordensen, 1915).

Printre metodele de condensare fizică se numără, de asemenea, și *metodele electrice*, cum este și *metoda descărcărilor obscure* menționată anterior, deși aceste metode constau în prima fază a procesului și într-o dispersare mecanică a electrozilor respectivi (v. paragraful următor).

§ 4. PREPARAREA SOLILOR LIOFOBI PRIN DISPERSARE FIZICĂ

Metodele de dispersare se pot împărți, ca și metodele de condensare, în metode fizice și metode chimice, cele dintîi fiind, în acest caz, cele mai generale și mai cunoscute.

Dispersarea fizică avînd loc cu un consum de energie uneori foarte mare, necesară măririi suprafeței și a energiei libere superficiale, se aplică îndeosebi la prepararea sistemelor cu un grad de dispersie mai mic, cum sînt: suspensiile, emulsiile, spumele, aerosolii etc. (pseudocoloizi).

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se pune în contact o substanţă solidă, insolubilă, cu un mediu lichid dispergent, se formează întîi un amestec eterogen de agregate mari, polidisperse. Supunînd acest amestec iniţial, eterogen, unei acţiuni fizico-mecanice de dispersare, se formează un amestec de particule aproximativ egale (monodispers), mult mai stabil decît amestecul iniţial, care reprezintă forma curentă, stabilă, a suspensiilor şi solilor preparaţi prin dispersare fizică.

Metodele de dispersare fizică se pot împărţi în mai multe categorii, după natura forţelor fizice utilizate, cele mai cunoscute fiind *metodele mecanice* şi *metodele electrice*.

a. **Metodele mecanice de dispersare (măcinarea coloidală).** Metoda dispersării mecanice, la obţinerea produselor coloidale, a fost aplicată prima dată în laborator tot de către P. P. Weimarn (1910). Pentru a obţine un grad de dispersie coloidal, care prin măcinarea sau mojararea simplă nu se poate obţine, Weimarn a adăugat pulberilor supuse la măcinare diferite adaosuri cristaline, în special zahăr.

Prin această metodă de măcinare sau de mojarare cu zahăr şi în prezenţă de dizolvanţi, Weimarn a obţinut în stare coloidă : S, Hg, Se, Au, Ag, $Al(OH)_3$, $BaSO_4$ şi $BaSO_3$.

Principiul acestei măcinări cu adaosuri a fost aplicat mai tîrziu şi industrial în moara coloidală, inventată de H. Plauson în 1920 (fig. VIII.10, *a*).

Ulterior, principiul a fost extins şi la tipurile de mori cu bile, ciocane etc. Eficacitatea de măcinare simplă (uscată), la care mărimea particulelor nu depăşeşte 1 μ, poate fi mărită şi la tipurile celelalte de mori dacă, în acelaşi timp cu mişcarea de rotaţie, se imprimă morii şi o mişcare de vibraţie cu un număr de minimum 50 vibraţii pe secundă, sau se înlocuieşte rotorul simplu de frecare cu un disc (cruce) excentric de mare turaţie (circa 12 000 rot/min), numite şi *desmembratoare*. În moara coloidală simplă, de asemenea, acţiunea de măcinare se exercită de fapt prin două feluri de forţe: forţa centrifugă şi forţa de rotaţie a tamburului (rotorului) morii (v. fig. VIII.10, *a*).

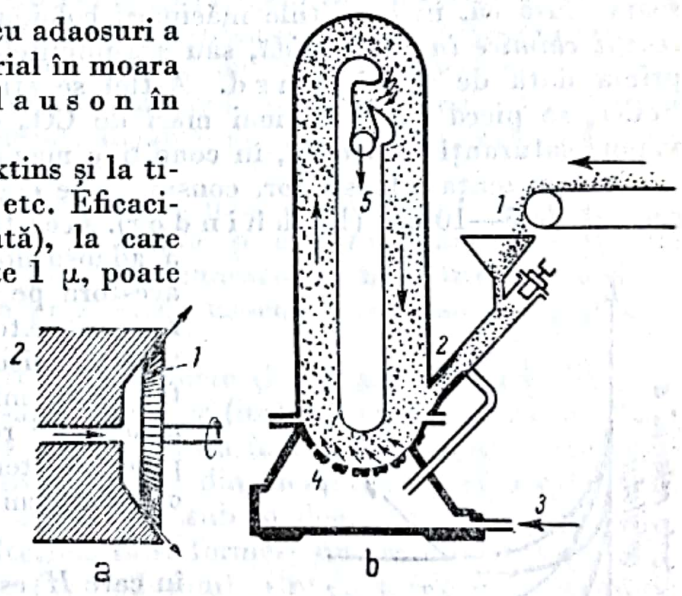


Fig. VIII.10. Mori coloidale :
a — cu tambur (Plauson) *1* — rotor; *2* — stator; *b* — cu jet : *1* — intrarea materiei prime; *2* — ajutaj; *3* — intrarea aerului sau a vaporilor comprimaţi; *4* — duze; *5* — ieşirea şi sortarea produsului.

Eficacitatea acestor mori creşte cu viteza tangenţială a rotorului respectiv în modul următor (Kuhn) :

la o viteză de	10 m/s	efectul de sfărîmare este 0
la o viteză de	20 m/s	efectul de sfărîmare este 0,3 μ
la o viteză de	30 m/s	efectul de sfărîmare este 0,1 μ
la o viteză de	40—150 m/s	efectul de sfărîmare este 0,01 μ.

Cele mai mari viteze liniare le ating particulele în morile moderne cu jet sau cu duze, numite uneori şi „micronizoare", în care masa de pulbere este antrenată într-o mişcare asemănătoare patului, mobil, fluidizat, cu ajutorul unui curent de aer sau de vapori sub presiune, injectat în moară printr-un sistem de duze speciale (v. fig. VIII.10,*b*). În aceste mori, viteza este de 100—200 m/s şi pot fi atinse cu uşurinţă chiar viteze supersonice.

Mecanismul măcinării în aceste mori se bazează pe ciocnirea reciprocă a înseşi particulelor care trebuie sfărîmate; de aceea, ele au o eficacitate mai mare şi un consum specific mai mic decît celelalte mori.

Eficacitatea dispersării fizice este limitată totdeauna de echilibrul:

$$\text{dispersare} \rightleftarrows \text{coagulare}$$

care în morile simple, uscate, se stabileşte pentru un diametru al particulelor de circa 1 μ.

Consumul de energie necesară dispersării mecanice este în medie de circa 100 de ori mai mare decît energia necesară ruperii legăturilor dintre particulele stării solide (cristaline) respective. S m e k a l a exprimat aceasta pe baza unei „amorfizări" a stratului superficial al cristalelor sfărîmate. Trebuie să se ţină seama însă că, în condiţiile măcinării coloidale, pot avea loc de asemenea şi *reacţii chimice în fază solidă*, sau aşa-numitele reacţii *mecano-chimice* studiate prima dată de G r i g n a r d. Astfel se ştie, de exemplu, că la măcinarea $FeCO_3$ se pierd cantităţi mai mari de CO_2 decît ar corespunde tensiunii de vapori saturanţi respectivi, în condiţiile măcinării.

În prezenţa adaosurilor, consumul de energie necesară dispersării se micşorează de 5—10 ori (R e h b i n d e r). Această acţiune deosebit de importantă a adaosurilor se explică pe baza adsorbţiei acestora pe toată suprafaţa solidului măcinat, atît exterioară cît şi interioară (reprezentată de fisurile şi microfisurile cristalelor), fapt care micşorează şi rezistenţa mecanică a solidului respectiv într-o proporţie care depinde de tensiunea interfacială solid-mediu $\sigma_{1,2}$ conform relaţiei:

$$H = K\sigma_{1,2}, \qquad \text{(VIII.6)}$$

în care H este „coborîrea adsorbtivă a rezistenţei", iar K — „coeficientul de ireversibilitate al dispersării" (v. fig. VIII.11).

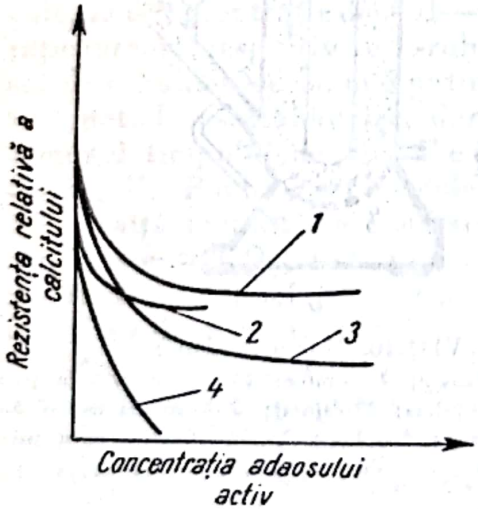


Fig. VIII.11. Acţiunea unor adaosuri asupra rezistenţei mecanice relative a calcitului, la diferite concentraţii ale adaosurilor, după Rehbinder. Curbele respective au forma unor izoterme de adsorbţie răsturnate. Valorile minime corespund saturaţiei de adsorbţie a suprafeţei:
1 — acid citric; *2* — glucoză; *3* — alcool amilic; *4* — zaharoză.

Formarea *fisurilor* în care se produce efectul menţionat se explică pe baza *forţei de despicare* a straturilor subţiri de lichid (circa 1 μ) descoperită de B. V. D e r e a g h i n (v. cap. VI).

Cînd două suprafeţe (straturi) solide, separate printr-un strat de lichid, se apropie la o distanţă de circa 1 μ, ele sînt respinse printr-un efect elastic al stratului de lichid intermediar, numit efect de despicare Dereaghin, care poate produce şi fisurile menţionate.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită acestor efecte mecanice ale adaosurilor, la măcinarea umedă a cimentului, de exemplu, consumul de energie este cu 50—60% mai mic decît la măcinarea uscată şi duce la o creştere a rezistenţei mecanice (sau, industrial, a „mărcii" cimentului) de 150—200% pentru o creştere a suprafeţei specifice de la 0,2 la 0,5 m^2/g (K o r e l m a n n, 1956; H. G r i m m, 1957).

Dispersarea mecanică este folosită astăzi larg în industrie la prepararea celor mai variate produse. În afară de ciment şi de alţi lianţi de construcţie, dispersarea mecanică este aplicată în industria celulozei şi hîrtiei (unde măcinarea excesivă în holendere, a pastei de hîrtie, poate da şi un efect nedorit de „coloidizare", în urma căruia se formează, prin uscare, o masă cornoasă, alcătuită din fibre de celuloză liofile, inutilizabile mai departe în procesul de fabricaţie).

Metoda este folosită şi în industria extractivă a petrolului, la obţinerea suspensiilor de nămol pentru foraje, şi la măcinarea argilelor pentru sonde, care se face în prezenţa unor coloizi de protecţie speciali, ca: alginatul de sodiu (extract de alge alcalinizat), fucoidina (liofilizant), acizi humici din cărbunii de pămînt, deşeurile de la fabricarea celulozei etc. (N. S a v o r a ş i n a, 1958).

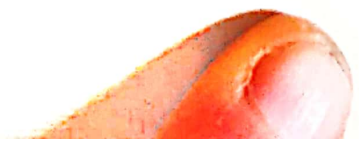
În industria chimico-farmaceutică, dispersarea mecanică este folosită la obţinerea suspensiilor şi pulberilor medicamentoase; în agrotehnică, la prepararea dispersiilor insecticide, fungicide şi de îngrăşăminte chimice etc.; în construcţiile de drumuri şi la fabricarea combustibililor solizi; la obţinerea suspensiilor de bitum filerizat (bitum şi lapte de var) pentru izolări, la brichetarea cărbunelui, impermeabilizări etc.

De asemenea, dispersarea este aplicată în industria coloranţilor şi în vopsitorie, la fabricarea cernelurilor, a tuşurilor şi a suspensiilor de pigmenţi minerali sau organici în ulei, după procedeul cunoscut în industrie sub numele de „process flushing" sau fluşare prin care suspensiile apoase de pigmenţi sînt transformate în suspensii uleioase.

b. **Dispersare prin curent electric, ultrasunete şi alţi agenţi fizici.** Energia electrică a fost folosită la dispersarea solidelor (metalelor) pentru prima dată de G. B r e d i g (1898). Metoda Bredig constă în trecerea unui curent continuu (110—120 V) prin doi electrozi formaţi din metalul care se dispersează, scufundaţi în apă sau în alt dizolvant, sub o densitate de curent mare (4—8 A/dm^2), astfel încît între electrozi să se formeze un arc electric continuu. Electrozii, sub forma de fir metalic ($\phi = 2$ mm), sînt la începutul procesului în contact direct şi se depărtează, apoi, treptat, pînă la realizarea arcului continuu necesar dispersării. Dispersarea are loc prin acţiunea mecanică a arcului electric asupra catodului, acesta fiind singurul electrod care scade în greutate proporţional cu cantitatea de metal transformat în sol. În acest mod se obţin soli de Ag, Au, Pb şi alte metale (din electrozi de Cu se obţin soli de CuO). La dispersarea prin metoda Bredig în dizolvanţi organici se obţin soli impuri, colorați, în brun sau negru din cauza impurificării cu carbon.

Descompunerea dizolvanţilor organici se evită prin modificările ulterioare aduse metodei Bredig, în special de către T h e S v e d b e r g (1905).

Prima modificare adusă de Svedberg acestei metode constă în înlocuirea electrozilor, confecţionaţi din metalul care se dispersează, cu electrozi de Al sau Fe, şi introducerea metalului care trebuie dispersat sub formă de granule sau şpan pe fundul vasului de electroliză. Arcul unic al metodei Bredig originale



Scanned with OKEN Scanner

este înlocuit în această modificare, cu o serie de arcuri mici, care se produc între particulele (granulele) metalului dispersat. Lucrînd cu un curent continuu de 220 V, debitul de curent necesar scade prin modificarea adusă de Svedberg pînă la 20—50 mA şi chiar la 10—20 mA, dacă în curentul sursei se intercalează şi un condensator de circa 0,32 μF.

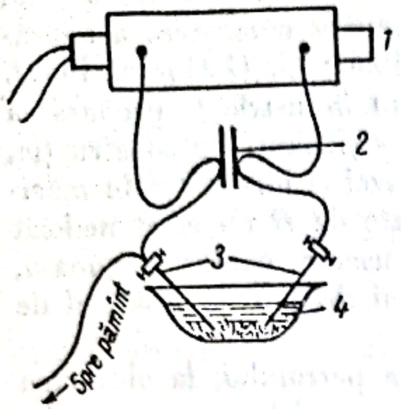


Fig. VIII.12. Instalaţia de dispersare electrică în curent alternativ după metoda Bredig-Svedberg (schemă):
1 — inductor; *2* — condensator; *3* — electrozi de fier; *4* — metalul care se dispersează.

A doua modificare importantă adusă metodei Bredig de Svedberg, este înlocuirea curentului continuu cu un curent alternativ de frecvenţă mai înaltă, realizat la un inductor special de alimentare (fig. VIII.12).

Variind condiţiile dispersării, cu această metodă s-a putut stabili că cea mai bună dispersare şi gradul cel mai mic de descompunere al dizolvanţilor organici se obţin la o capacitate a condensatorului respectiv (montat în paralel, conform schemei din fig. VIII.12) cît mai mare. De asemenea, dispersarea optimă se obţine cînd autoinducţia şi rezistenţa interioară a dispozitivului sînt cît mai mici şi arcurile electrice formate, cît mai scurte.

Pentru a se obţine soli perfect puri se lucrează în atmosferă de hidrogen, sau purificată în prealabil cu acest gaz, utilizînd vase de dispersare speciale, cum este vasul reprezentat în fig. VIII.13.

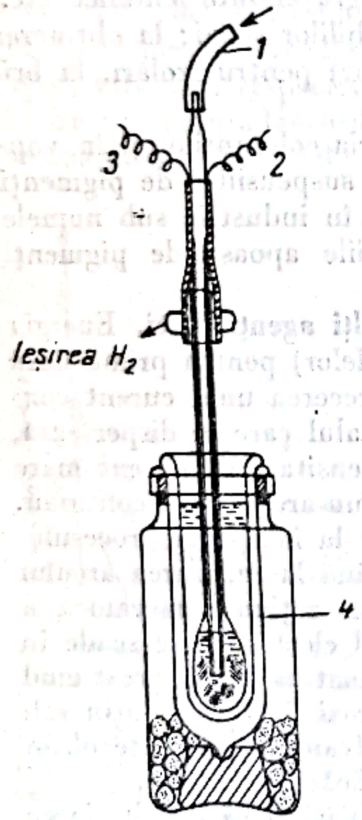


Fig. VIII.13. Vas de dispersare a metalelor în dizolvanţi organici prin metoda Bredig-Svedberg:
1 — tubul de alimentare cu amestec; *2*, *3* — electrozi de platină; *4* — vas Dewar.

Prin această metodă s-au obţinut organosoli ai metalelor din diferite grupe ale sistemului periodic, în eter, alcool izobutilic, pentan, metan lichid etc., stabilindu-se că: în grupele sistemului periodic, capacitatea de dispersare a metalelor creşte cu masa atomică a elementelor dispersate.

Într-o variantă mai nouă a metodei de dispersare electrică, Svedberg a efectuat şi *dispersarea prin efect Joule* al curentului electric, care trece printr-un fir din metalul respectiv întins între doi electrozi de Fe (S v e d b e r g, 1919). S-au obţinut astfel alcoosoli de Pt, Au, Ag, Sn, Cu, Pb, Zn şi Al, solii de Al fiind însă mult mai diluaţi.

Prepararea solilor prin această metodă se bazează în fapt pe condensarea vaporilor metalici formaţi prin încălzirea firului sub acţiunea curentului electric.

Solii puri obţinuţi prin metodele de dispersare electrică descrise mai sus au o stabilitate limitată, care poate fi mărită însă foarte mult prin adaosuri de apă şi alte lichide.

Scanned with OKEN Scanner

La fiecare dintre acești soli se observă o anumită temperatură maximă de la care coagularea solului se produce aproape instantaneu, după dispersare.

Această temperatură maximă de stabilitate a organosolilor, cum sînt eterosolii de platină, crește proporțional cu cantitatea de adaos numai pînă la un maxim și apoi scade din nou (*regula adaosurilor mici a lui Svedberg*). Adaosurile studiate în această privință au fost : apa, acidul benzoic și diferiți alcooli. Studiind timpul în care se poate efectua dispersarea electrică, fără coagulare, W o. O s t w a l d (1933) a constatat că acest „timp de inversiune" al unuia și aceluiași sistem crește la adaosuri de diferiți alcooli cu numărul atomilor de carbon al alcoolului respectiv.

Ca o concluzie generală a acestor reguli empirice ale dispersării electrice, care au fost exprimate uneori și prin relații matematice (W o. O s t w a l d, E h l e r s și E r b r i n g, 1933), s-a stabilit că există întotdeauna o strînsă legătură între proprietățile electrice (permitivitatea dielectrică și dipolmomentul) ale amestecurilor în care se face dispersarea și stabilitatea solilor metalici rezultați. Considerațiile acestea au fost extinse apoi mai tîrziu de către H. E r b r i n g și colaboratorii săi (1935—1940) și la soluțiile produșilor macromoleculari.

Dispersarea prin *ultrasunete* a fost aplicată pentru prima dată de R. W o o d și A . L o o m i s în 1927, la prepararea emulsiilor de mercur în apă.

Amplitudinile vibrațiilor ultrasonice avînd ordinul de mărime al dimensiunilor moleculare și coloidale (10^{-8}—10^{-5} cm), aceste vibrații sînt cele mai indicate să exercite acțiuni mecanice direct asupra particulelor respective.

Pînă în prezent s-au aplicat ultrasunetele la prepararea celor mai variați soli și a diferitelor emulsii și suspensii de hidroxizi metalici, albumine, uleiuri, coloranți, metale alcaline (C l a u s și S c h m i d t, 1936), hematit, cărbune, sulf, silicați naturali (mica, steatit, caolinit, montmorillonit) etc.

Metalele grele, pentru a fi dispersate mai ușor, trebuie transformate în prealabil într-o dispersie grosieră, de exemplu prin electroliză. S-au obținut astfel soli de Au, Ag, Pt, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd, Ni și Bi (Claus, Schmidt).

La dispersarea cu ultrasunete a unor combinații au probabil un rol important și ionii străini din soluție. FeO · OH și HgS din care s-au îndepărtat ionii străini cantitativ, prin spălare, nu mai pot fi dispersate, pe cînd gelurile simple ale acelorași combinații se dispersează imediat (N. S a t a, 1937).

Prin dispersarea cu ultrasunete, care este mai economică și mai comodă decît măcinarea sau dispersarea electrică, se obțin produsele cele mai uniforme, monodisperse, fiind aplicată și la transformarea solilor polidisperși în soli monodisperși.

Domeniul de frecvență utilizat la prepararea solilor cu ultrasunete este foarte larg, fiind cuprins între 0,1 și 10 MHz. Cele mai utilizate frecvențe sînt de 0,3—1 MHz. Acțiunea ultrasunetelor variază cu frecvența lor și depinde de natura produsului dispersat. Astfel, maximul dispersiei caolinului se obține la $\nu = 960$ kHz în timp ce montmorillonitul se dispersează cel mai bine la $\nu = 320$ kHz (L e v a s s e u r, 1949).

La fel cu substanțele neorganice și cu metalele, prin ultrasunete se dispersează și produșii macromoleculari ; astfel nitroceluloza, poliacrilații și polistirenii sînt depolimerizați, iar în alți produși cum sînt : gelatina, amidonul, guma arabică se produc și reacții chimice de degradare sau denaturare ; amidonul este transformat în dextrină, gelatina în polipeptide etc. (A. S z e n t g y ö r g y și A. S z a l a y, 1933).

Scanned with OKEN Scanner

Asupra polimerilor şi particulelor mai mici, ultrasunetele pot exercita însă şi o acţiune exact inversă, şi anume de accelerare a polimerizării sau de coagulare. Este cunoscută, de exemplu, acţiunea coagulantă puternică şi rapidă a ultrasunetelor asupra aerosolilor, cum sînt aerosolii de cărbune (fumul) etc. Tot astfel sînt aglomerate şi unele microorganisme monocelulare (parameciile), în cîmpurile ultrasonore mai slabe.

Acţiunea dispersantă sau coagulantă depinde de frecvenţa şi de intensitatea vibraţiilor aplicate. Coagularea aerosolilor are loc la frecvenţe optime relativ mici (3—5 kHz), şi intensităţi mari. La frecvenţe şi intensităţi foarte mari, orice particulă mai mare este dispersată instantaneu (M a r i n e s c u).

Pe această bază s-au obţinut aliaje din metale nemiscibile, cum sînt Al şi Pb, cu calităţi superioare tuturor aliajelor de Pb şi Al cunoscute. Tot astfel, se obţin astăzi „emulsii“ fotografice de AgBr etc.

Ultrasunetele se aplică de asemenea şi în analiza structurală a sistemelor disperse pentru decelarea defectelor de structură, a cavităţilor, a incluziunilor etc.

Urmărindu-se în lichide variaţia vitezei ultrasunetelor cu frecvenţa la diferite temperaturi s-a constatat că, curbele respective trec printr-un maxim la o anumită frecvenţă în jurul punctului de solidificare a lichidului respectiv, corespunzător frecvenţei de vibraţie a germenilor de condensare care intră în rezonanţă, la acea frecvenţă, cu vibraţia ultrasonoră aplicată (B. B. K u d r i a v ţ e v).

La acţiunea ultrasunetelor puternice asupra lichidelor se produce totdeauna un efect secundar, cunoscut în fizică sub numele de *efectul de cavitaţie*. În urma acestui efect vibraţiile ultrasonore pot avea şi o acţiune oxidantă, cum este, de exemplu, acţiunea de descompunere a H_2S în $S + H_2O$ etc. Unele lichide, cum este CS_2 şi gelurile absorb vibraţiile ultrasonore într-o măsură mult mai mare decît alte substanţe, încălzindu-se şi descompunîndu-se, chiar fără nici o intervenţie a cavitaţiei.

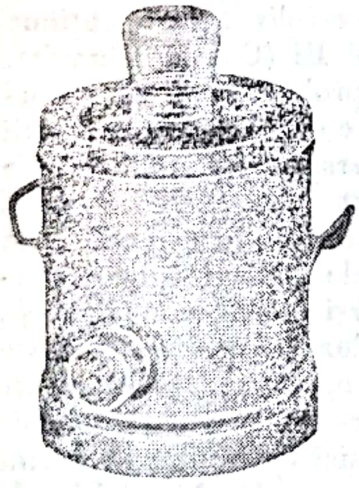


Fig. VIII.14. Vas pentru acţiunea undelor ultrasonice asupra soluţiilor cu generator de cuarţ propriu.

Studiul acţiunii ultrasunetelor asupra substanţelor chimice şi coloidale este abia la început, dar numărul faptelor şi fenomenelor constatate este foarte mare.

La aplicarea ultrasunetelor în chimia coloidală se pot folosi, în general, toate cele trei mijloace principale de obţinere a lor: sirenele mecanice, piezoelectricitatea şi magnetostricţiunea.

Coagularea aerosolilor, care are loc la frecvenţele cele mai joase, se efectuează în condiţii optime cu sirene moderne, capabile să debiteze vibraţii de 1—100 kHz, la intensităţi foarte mari.

Pentru obţinerea solilor, emulsiilor şi suspensiilor, cele mai recomandate sînt generatoarele cu cuarţ (fig. VIII.14) sau cu titanat de Ba[1]) piezoelectric şi acelea bazate pe magnetostricţiunea metalelor magnetoelectrice (Ni , Fe etc.),

[1]) Titanatul de Ba are un coeficient piezoelectric de circa 300 ori mai mare decît al cuarţului şi o permitivitate dielectrică foarte mare ($\approx$ 1 200) care asigură generatoarelor cu acest produs, impedanţe mi nime. În plus, acest material se poate prelucra ca o masă ceramică dîndu-i-se forma dorită, ceea ce-l face deosebit de indicat pentru aplicaţiile în chimie şi în chimia coloidală.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre radiațiile a căror acțiune dispersantă a fost studiată pînă acum fac parte radiațiile X și cele ultraviolete (S v e d b e r g, 1910). Aceste radiații exercită o acțiune dispersantă, îndeosebi asupra metalelor. Metoda prezintă numai un interes teoretic. Dispersarea prin radiații s-ar datora, după N o r d e n s e n (1915), oxidării prealabile a metalelor.

§ 5. DISPERSAREA CHIMICĂ. PEPTIZAREA

a. **Generalități.** Dispersarea substanțelor insolubile în dizolvanți, care în metodele descrise anterior se produce printr-un aport de energie exterioară, mecanică, electrică etc., poate avea loc uneori și în mod spontan, fără nici un aport de energie, dacă se face în prezența anumitor adaosuri, de obicei electroliți.

Astfel, mercurul dispersat în apă pură nu formează niciodată un sol destul de stabil. Dacă dispersarea se efectuează, însă, într-o soluție de $Ca(NO_3)_2$ 0,0025 n, prin diluare, se obține imediat un sol roșu stabil, de mercur, caracteristic.

În acest caz, dispersarea nu mai este însă un simplu proces fizic, ci un fenomen chimic coloidal, caracteristic tuturor coloizilor liofobi și liofili, numit *peptizare*. Substanța în prezența căreia are loc peptizarea, cum este $Ca(NO_3)_2$ menționat anterior, are și rol de stabilizator în fenomenul de peptizare și se numește *peptizator*.

Peptizatorii pot fi substanțe *anorganice* (acizi, baze, săruri) și *organice*, și se pot peptiza atît substanțele insolubile (liofobe), nedispersate, cît și lio- sau xerogelurile coloizilor liofili, *predispersate* (v. Cap. XI).

Peptizarea fiind un fenomen de dispersare, deși are loc în prezența indispensabilă a unui peptizator, nu trebuie confundată cu stabilizarea și protejarea propriu-zisă, care se exercită numai asupra sistemelor care au fost în prealabil dispersate, printr-un procedeu oarecare.

Este necesar, de asemenea, să se facă distincție între *peptizare* și *solubilizare* (coloidală), prin care se înțelege de obicei numai un caz particular al peptizării: peptizarea cu agenți tensioactivi (vezi Cap. X) „solubilizatori", cum este, de exemplu, solubilizarea suspensiilor de cărbune cu ajutorul săpunului în experiența clasică a lui Spring (1910), prin care o suspensie de cărbune în apă străbate hîrtia de filtru prin adăugarea unei soluții de săpun. Tot astfel trebuie să se deosebească peptizarea propriu-zisă — care se realizează cu soluții foarte diluate ale unor substanțe capabile ca, la concentrații mai mari, să dizolve molecular același dispersoid (*regula lui Weimarn a peptizării*) —, de peptizarea prin amestecare cu o cantitate indiferentă de dizolvant.

Un exemplu cunoscut de peptizare propriu-zisă este peptizarea AgJ cu soluții foarte diluate de KJ (la concentrații mari KJ dizolvă, cum se știe, AgJ sub formă de complex KAg_2J), peptizare care nu reușește însă și cu HgJ_2, deoarece aceasta e solubilă în KJ chiar la concentrații foarte mici (prin formarea complexului HgJ_4K_2).

Un exemplu cunoscut de peptizare aparentă (denumită de Lottermoser și peptizare de „macerare"), este peptizarea așa-numitului „metaoxid feric", care se transformă în prealabil într-un gel roșu intens, printr-o încălzire pre-

lungită, şi apoi se peptizează sub formă de sol limpede (privit prin transparenţă) prin tratarea cu o soluţie de HCl sau CH_3COOH cît se poate de diluată.

Prin peptizare „de macerare" se pot obţine de asemenea şi solii de metaoxid de Th şi de metale refractare W, Mo etc.

Iată ca exemplu, pe scurt, mersul preparării unui sol de Si foarte pur, necesar obţinerii tranzistorilor cu siliciu, după o metodă aplicată prima dată de autor [1]):

Se brichetează la o presă puternică un amestec pulverizat fin de 1,2 p. SiO_2 pur + 1 p. Mg + 1p. amestec ars, obţinut de la o operaţie anterioară.

— Se încălzesc cu încetul într-un balon de cuarţ 20—30 de brichete de cîte 5—6 g fiecare pînă la uscare completă şi apoi se măreşte flacăra pentru a declanşa reacţia de reducere care se termină în cîteva minute.

— Se mojarează foarte fin brichetele arse şi se introduc apoi într-un pahar mai mare, conţinînd 1—2 l soluţie de HCl cu o cantitate mică de HNO_3.

— Se agită 24—48 ore, pînă la încetarea completă a degajării silanului, conform reacţiilor care au loc la această preparare:

$$2SiO_2 + 6Mg = Si + SiMg_2 + 4MgO$$

$$SiMg_2 + 4MgO + 12\ HCl = SiH_4 + 6MgCl_2 + 4H_2O$$

După decantarea Si amorf aflat în exces rămîne un sol brun opalescent de Si, foarte persistent, care poate fi utilizat apoi şi la prepararea Si foarte pur, semiconductor.

Cercetînd amănunţit prepararea solilor de wolfram, după o metodă analogă celei descrise anterior, Lottermoser şi Riedel (1930) au stabilit că metalul dispersat nu este atacat în decursul reacţiei de reducere. Peptizarea are loc mai probabil prin oxidarea superficială a metalului în soluţie şi reducerea dimensiunilor particulelor de metal prin dizolvarea stratului de oxid format la început.

Peptizarea propriu-zisă poate fi de patru tipuri principale, după mecanismul fenomenului, şi anume (Wo. Ostwald): peptizare *adsorptivă*, peptizare *disolutivă*, peptizare *chimică* şi peptizare *cu coloizi*.

1. *Peptizarea adsorptivă* are loc prin adsorbţia ionilor unui electrolit neutru sau a unui neelectrolit care nu reacţionează cu substanţa (insolubilă) peptizată.

Un exemplu cunoscut de peptizare adsorptivă este peptizarea halogenurilor de argint cu soluţii de halogenuri solubile (de exemplu NaCl), sau peptizarea oxizilor (insolubili) metalici cu diferite săruri neutre.

Se peptizează într-un mod asemănător, cu soluţii diluate de electroliţi neutri, globulina şi proteinele cu proprietăţi fiziologice specifice: seroproteinele, hormonii proteici, anticorpii şi toxinele (C. D. Neniţescu). Tot astfel se peptizează cărbunele animal cu acizi organici (de ex. acidul picric) etc.

Ionii adsorbiţi de particulele peptizate urmează regulile adsorbţiei polare (ionice) discutate în Cap. VII, iar cantitatea de dispersoid peptizat urmează *regula precipitatului* (care se discută în continuare), trecînd printr-un maxim la o anumită concentraţie dată a peptizatorului (v. fig. VIII.15).

[1]) Comunicare la cea de-a treia sesiune ştiinţifică ICECHIM (1958) nepublicată.

2. *Peptizarea disolutivă* constă în formarea unei combinații solubile între peptizator și o mică parte a dispersoidului, sub forma unui compus oarecare sau complex; acest complex peptizează apoi întreaga cantitate de dispersoid avînd rolul de peptizator propriu-zis.

Un exemplu de peptizare disolutivă este peptizarea $FeO \cdot OH$ cu soluții diluate de HCl, cînd au loc reacțiile:

$$FeO \cdot OH + 3H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$FeO \cdot OH + Fe^{3+} \longrightarrow FeO \cdot OH \cdot Fe^{3+}$$

sau în general peptizarea cu acizi a hidroxizilor metalici insolubili.

Peptizarea disolutivă poate avea loc numai cu precipitatele proaspete, neînvechite, ale căror particule încă nu au format conglomerate mai mari, cristaline. În acest caz, combinațiile solubile formate reacționează „topochimic" cu anumiți atomi de pe suprafața dispersoidului, transformîndu-se în peptizator al întregii cantități de dispersoid. Această cantitate variază și ea după regula precipitatului, dar nu mai trece printr-un maxim, ci crește continuu cu concentrația peptizatorului după o curbă în formă de S (sigmoidă).

3. *Peptizarea chimică* constă, în prima fază, într-o reacție chimică de precipitare (condensare), iar în faza a doua are loc peptizarea spontană a precipitatului rezultat cu substanța inițială, rămasă în soluție, sau chiar cu partea solubilă a precipitatului. Ca exemplu se dă formarea solului de azotat bazic de bismut:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \longrightarrow BiONO_3 + 2HNO_3$$

reacție cunoscută din chimia analitică, fiind caracteristică soluțiilor de azotat de bismut care se tulbură întotdeauna prin formarea solului de azotat bazic de mai sus.

4. *Peptizarea coloidală* se produce cu ajutorul coloizilor liofili de protecție sau al agenților activi de suprafață; astfel se obține, de exemplu, peptizarea cărbunelui cu soluții de săpun din experiența lui Spring și, în general, peptizarea cu detergenți în procesul de îndepărtare a murdăriei (spălare). Peptizatorii sînt, în acest caz, coloizii de protecție menționați la prepararea solilor prin metodele de „condensare". De aceea, peptizarea cu coloizi ca și acțiunea de protecție se bazează pe adsorbție și transmiterea caracterului liofil al peptizatorului dispersoidului peptizat.

Peptizarea prezintă importanță în chimia analitică, unde acest fenomen trebuie luat totdeauna în considerație în separarea cantitativă a precipitatelor.

Astfel se produce deseori peptizarea și la simpla spălare, repetată, a precipitatelor, cum este spălarea AgCl, CdS, V_2O_5 etc.; în acest caz, peptizarea se evită prin spălare cu adaos de electroliți la apa de spălare respectivă.

De asemenea, peptizarea poate avea loc în prezența unui amestec de substanțe, care luate independent nu sînt peptizatori, dar în amestec produc peptizarea ca și peptizatorii simpli amintiți la cele patru tipuri principale de peptizări.

Aceste tipuri de peptizări sînt întîlnite uneori și ele sub numele de *peptizare de spălare* și *peptizare complexă* (A. V. Dumanski, 1930).

Mecanismul lor se bazează pe aceleași procese descrise la cele patru tipuri principale precedente.

Scanned with OKEN Scanner

b. Legile peptizării. Fiind un proces fizico-chimic asemănător dizolvării, peptizarea se poate controla prin patru mărimi principale, asemănătoare caracteristicilor dizolvării, care au fost propuse de W. O s t w a l d (1927), şi anume :

— *intensitatea peptizării*, care se exprimă diferit după cum solul rezultat este liofil sau liofob. În primul caz, intensitatea peptizării depinde numai de natura chimică a combinaţiilor între care se stabileşte raportul de liofilie; în cazul al doilea, intensitatea peptizării se poate exprima prin mărimea sarcinii electrice căpătată de dispersoid şi prin densitatea de sarcină corespunzătoare;

— *capacitatea de peptizare*, care se exprimă prin concentraţia maximă a dispersoidului peptizat (asemănătoare solubilităţii) la echilibru, urmînd reguli şi relaţii diferite (v. mai jos) de acelea ale dizolvării;

— *polidispersarea* sau *distribuţia peptizării*, care se exprimă prin mărimile şi diagramele prezentate în Cap. II, la studiul mărimii particulelor coloide;

— *viteza de peptizare* v se exprimă, la fel ca şi viteza de reacţie, prin raportul : $v = \frac{dx}{dt}$ dintre creşterea cantităţii peptizate sau concentraţia dispersoidului (dx) şi timpul (dt) corespunzător.

Cea mai importantă relaţie generală între mărimile precedente este relaţia cunoscută sub numele de *regula corpului depus* sau *regula precipitatului*, stabilită de W. O s t w a l d şi A. B u z a g h (1927).

Sistemele în care are loc peptizarea conţin de fapt o fază suplimentară faţă de sistemele bifazice în care are loc dizolvarea simplă (suprafaţa de separaţie). De aceea, echilibrul de peptizare se stabileşte, ca şi echilibrul de adsorbţie (v. Cap. VII), printr-o relaţie univocă între concentraţiile dispersoidului în cele două faze macroscopice puse în contact : corpul depus (precipitatul sau gelul) şi dizolvantul de deasupra. Peptizarea nu este deci independentă de masa corpului depus, conform legii lui Gay-Lussac a dizolvării sau regulei fazelor. În conformitate cu legile dizolvării fizico-chimice, o substanţă care se dizolvă într-un mediu de dispersie (dizolvant) trebuie să ajungă la o concentraţie maximă de echilibru, constantă la aceeaşi temperatură (solubilitatea), pe cînd în cazul peptizării variază continuu cu această ultimă mărime.

Fie (după Ostwald) m cantitatea totală de corp depus (precipitat sau gel), c — concentraţia acestuia în mediul de dispersie înconjurător B şi x — concentraţia superficială (pe suprafaţa de separaţie) a aceluiaşi dispersoid C (care trebuie să fie egală cu însăşi suprafaţa de separaţie respectivă); scriind condiţia de echilibru cinetic a procesului :

$$A_{m-x} + B_c \rightleftarrows C_x$$

unde $m - x$ reprezintă concentraţia locurilor libere A („punctele active“) ale suprafeţei, se obţine ca şi în cazul adsorbţiei (v. Cap. VII) :

$$x = \frac{mKc}{1+Kc} \quad \text{sau} \quad \frac{x}{m} = \frac{Kc}{1+Kc}, \qquad \text{(VIII.7)}$$

unde K este constanta de echilibru a reacţiei precedente, iar raportul $\frac{x}{m}$ variază, cum se vede, după ecuaţia echilibrului de adsorbţie izoterm (izoterma Langmuir).

Scanned with OKEN Scanner

Se va observa însă că, întrucît adsorbantul și adsorbatul sînt în acest caz una și aceeași substanță, x (și c) nu pot crește nelimitat, deoarece atunci cînd c a ajuns la valoarea corespunzătoare gradului de dispersie molecular, precipitatul sau gelul respectiv începe să se transforme integral în sol și partea de precipitat concentrat superficial (x) începe, din acel moment, să dispară, proporțional cu cantitatea care s-a transformat în sol.

Prin urmare: la o variație continuă a cantității de corp insolubil (depus), concentrația c a dispersoidului peptizat variază trecînd printr-un maxim; aceasta este tocmai regula precipitatului amintită anterior (v. fig. VIII.15).

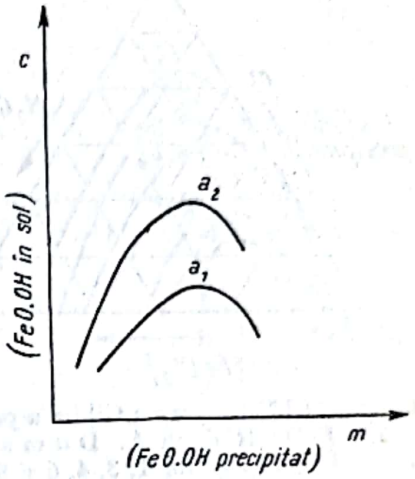


Fig. VIII.15. Variația capacității de peptizare c a FeO·OH cu cantitatea de precipitat m în prezența a două cantități (concentrații) de peptizator ($FeCl_3$) diferite (a_1,a_2), conform regulei precipitatului.

În fig. VIII.16 se reprezintă variația capacității de peptizare a aceleiași substanțe (FeO·OH), reprezentată și în fig. VIII.15, dar la o concentrație variabilă de peptizator ($FeCl_3$) în prezența unei cantități constante de precipitat (fig. VIII.16, *a*), cum și la o cantitate variabilă de precipitat în prezența unei cantități constante de apă (fig. VIII.16, *b*).

Toate variațiile capacității de peptizare cu cei trei parametri de mai sus: cantitatea de precipitat (m), concentrația peptizatorului (c_p) și cantitatea de apă se pot reprezenta într-o diagramă unică triunghiulară (G i b b s), atunci cînd suma celor trei valori este constantă (de exemplu 100), ca în fig. VIII.17. Variația parametrilor peptizării se reprezintă, după Dumanski, prin curbele din diagrama triunghiulară de mai sus, numite *izopepte*.

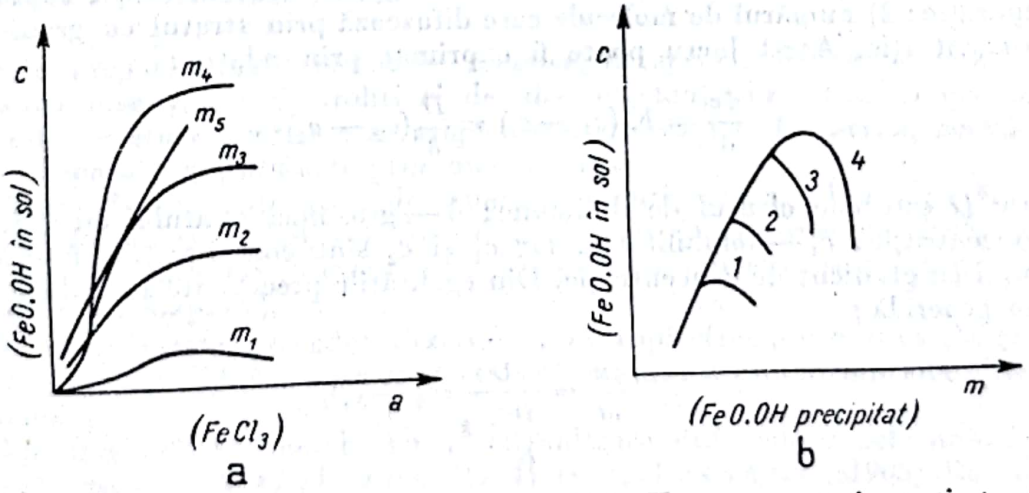


Fig. VIII.16. Variația capacității de peptizare a FeO·OH cu concentrația peptizatorului la cinci cantități de precipitat diferite (*a*) și cu cantitatea de precipitat m în prezența a patru cantități de apă (*1*, *2*, *3*, *4*) diferite (*b*).

Diagrama triunghiulară a izopeptelor lui Dumanski oferă o imagine sugestivă a peptizării în orice sistem.

Valorile celor trei variații, precedente, ale capacității de coagulare, se obțin unind între ele punctele de intersecție ale izopeptelor cu paralele duse respectiv la: axa peptizatorului, axa precipitatului și axa cantității de apă din diagrama triunghiulară.

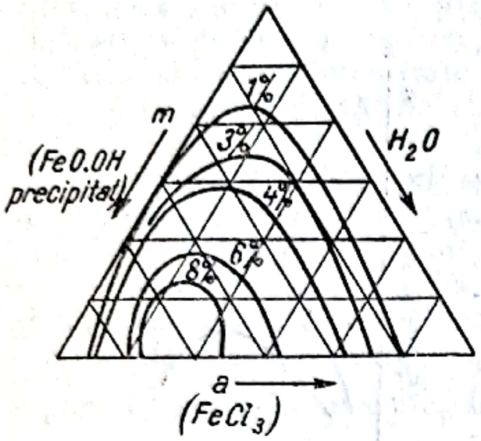


Fig. VIII.17. Diagrama Gibbs a peptizării FeO.OH după A. Dumanski. Izopeptele de 1, 3, 4, 6 și 8% capacitate de peptizare (c) a FeO.OH.

După cum se vede din fig. VIII.16, *a*, capacitatea de peptizare a FeO . OH crește continuu cu concentrația peptizatorului ($FeCl_3$) după o curbă sigmoidă, peptizarea cu $FeCl_3$ fiind tot o peptizare disolutivă ca și peptizarea cu HCl, ceea ce se explică prin faptul că peptizatorul este, în acest caz, tot HCl rezultat prin hidroliza $FeCl_3$.

În cazul unei peptizări adsorptive, cum este peptizarea AgJ cu KJ, curbele de peptizare trec printr-un maxim.

Viteza de peptizare, cea de-a patra caracteristică generală a peptizării, a fost studiată în numeroase cazuri de către W. Ostwald, H. Schmidt, A. Buzagh ș.a. Datorită complexității fenomenului nu s-a putut formula încă o teorie cinetică riguroasă a fenomenului de peptizare.

Cel mai apropiat fenomen fizico-chimic general de fenomenul peptizării este dizolvarea solidelor; ori, sînt cunoscute din chimia fizică dificultățile pe care le prezintă tratarea termodinamică și cinetică a acestui fenomen.

Plecînd de la o serie de considerații simplificatoare, H. Burger a arătat pentru prima dată (1918) că viteza de dizolvare a unui solid trebuie să fie condiționată de 1) numărul de molecule care ciocnesc direct suprafața de separație; 2) numărul de molecule care difuzează prin stratul cu gradientul de concentrație. Acest lucru poate fi exprimat prin relația:

$$\frac{dx}{dt} = K(c_1 - c_s) = \frac{D}{\delta}(c_2 - c_1)$$

în care D este coeficientul de difuziune; δ — grosimea stratului cu gradient de concentrație; c_s — solubilitatea, iar c_1 și c_2 sînt concentrațiile limită ale stratului cu gradient de concentrație. Din egalitățile precedente se deduce apoi relația generală:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\frac{D}{K} + \delta}(c_2 - c_s),$$

care prezintă două cazuri limită, și anume:

$$D/K \ll \delta \qquad \text{și} \qquad D/K \gg \delta$$

reprezentînd, respectiv, cazul în care dizolvarea este condiţionată de *difuziune* (sau D) şi cazul în care este condiţionată numai de *agitare* sau de ciocnirile directe ale moleculelor. Atît într-un caz, cît şi în celălalt, ultima relaţie se scrie sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = K(c - c_s), \qquad \text{(VIII.8)}$$

în care s-a luat $c = c_1 \approx c_2$.

Această relaţie corespunde, cum se vede, vitezei unei reacţii monomoleculare.

Prin studiul experimental al peptizării solilor de diferite concentraţii, A. Buzagh (1928) a stabilit următoarea relaţie empirică a vitezei de peptizare :

$$\frac{dx}{dt} = K(1 + K'x)(1 - x) \qquad \text{(VIII.9)}$$

avînd forma ecuaţiei reacţiilor autocatalitice, care se reprezintă grafic printr-o curbă în S (sigmoidă).

La concentraţii mai mici, termenul $K'x$ din această relaţie devine foarte mic în raport cu unitatea şi ecuaţia (VIII.9) se transformă în relaţia (VIII.8).

Deoarece solii liofobi nu ating concentraţii mai mari de 0,1% (neprotejaţi), relaţia (VIII.8) este valabilă pentru solii *liofobi*, iar relaţia (VIII.9), pentru solii *liofili*.

Peptizarea sistemelor liofile prezintă importanţă şi în fenomenul de îmbibare a gelurilor care va fi tratat în Cap. XI. Fiind un fenomen de schimbare de stare (coagel sau gel → sol), peptizarea este legată de asemenea şi de schimbările de stare inverse : condensarea şi coagularea.

§ 6. SEPARAREA ŞI PURIFICAREA SOLILOR

Solii preparaţi prin metodele chimice, în special de condensare, sînt totdeauna însoţiţi de electroliţi şi de alte substanţe în cantitate mai mare decît este necesară pentru a se asigura stabilitatea lor. De aceea, aceşti soli trebuie separaţi şi purificaţi prin metode fizice.

Principalele metode fizice de separare şi purificare a solilor sînt *filtrarea* sau *ultrafiltrarea* şi *dializa*, sub formă simplă sau cu ajutorul curentului electric : *electroultrafiltrarea*, *electrodializa*, *electroforeza* sau *electroosmoza* şi *electrodecantarea* (v. Cap. V).

În toate aceste procedee descrise şi în capitolele precedente (II şi V), dispozitivul principal prin care se efectuează separarea este membrana filtrantă sau dializantă.

Cele mai utilizate membrane de ultrafiltrare sînt membranele de colodiu preparate după G. Malfitano (1904) şi J. Duclaux (1905) din soluţii eter-alcoolice, evaporate şi coagulate cu apă.

Membranele de colodiu simple, fiind foarte puţin rezistente, se înlocuiesc adeseori cu membrane obţinute prin impregnarea cu acelaşi produs, de exemplu

Scanned with OKEN Scanner

a hîrtiei de filtru, după o tehnică indicată pentru prima dată de Wo. Ostwald (1918). Tot prin impregnarea hîrtiei sau a porțelanului nesmălțuit se obțin și membranele filtrante „Bechhold" (H. Bechhold, 1907; L. Gutlohn, 1924). După Bechhold, impregnarea se face cu soluții de colodiu în acid acetic glacial. Porozitatea membranelor se reglează, cum s-a menționat și în Cap. II, după concentrația soluțiilor de impregnare. Pentru obținerea unor pori dimensionați exact, după voie, se poate proceda după tehnica recomandată de J. Brendel (1940) la obținerea filtrelor capilare de sticlă.

Dializa, prima metodă aplicată la separarea coloizilor (Graham 1860), se folosește astăzi mai mult prin combinarea ei cu electroforeza și electroosmoza, sub numele general de *electrodializă*.

Dializa prezintă avantajul de a decurge în condiții mai reproductibile, viteza de dializă fiind dată de o relație exponențială de forma (H. Brintzinger, 1927):

$$c = c_0 \, e^{-\lambda t} \qquad \text{(VIII.10)}$$

din care se deduce și valoarea coeficientului de dializă λ:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{t},$$

unde c_0 este concentrația inițială a solului și c — concentrația la timpul t.

Dializa este foarte mult accelerată prin încălzire; coeficientul de dializă variază cu temperatura după relația binomială propusă de Brintzinger și Troemer (1928).

$$\lambda_t = \lambda [1 + \alpha (T' - T)] \qquad \text{(VIII.11)}$$

(α fiind o constantă).

Dializa permite de asemenea și determinarea masei moleculare M_x a coloizilor nedisociați, conform relației analoge relației difuziunii:

$$\lambda \sqrt{M} = \lambda_x \sqrt{M_x} \qquad \text{(VIII.12)}$$

unde în locul coeficientului de difuziune s-a introdus coeficientul de dializă λ, care se pare că asigură o reproductibilitate superioară metodei difuziunii (Lottermoser).

În procedeul mai nou al *diazolizei*, menționat de asemenea în Cap. II, se utilizează membrane semipermeabile de dizolvare (fără pori), cum sînt membranele de cauciuc vulcanizat la rece. Prin aceste membrane se pot separa bine soluțiile hidrofile de soluțiile hidrofobe.

La aceste membrane, permeabilitatea se poate regla prin modificarea gradului de vulcanizare al cauciucului sau prin modificarea solubilității soluțiilor dializate, prin diferite adaosuri (Edelmann).

Diazoliza urmează relații asemănătoare acelor amintite la dializă, în care coeficientul de dializă λ se înlocuiește cu coeficientul, tot empiric, de diazoliză Λ. Diazoliza nu permite însă determinarea maselor moleculare, fenomenul pe care se bazează (dizolvarea) fiind diferit de fenomenele care au loc la dializă.

Scanned with OKEN Scanner

În tratarea cantitativă a dializei şi diazolizei trebuie să se ţină seama de asemenea şi de fenomenele care însoţesc fenomenul general al echilibrului de membrană (D o n n a n), care este descris în capitolul următor.

La prepararea cantităţilor mai mari de soli şi suspensii este necesar, de asemenea, să se separe din produsele respective şi impurităţile mai mari, grosiere. Acestea se separă prin filtre mecanice centrifuge, cum sînt : cicloanele, hidrocicloanele şi aşa-numitele *centricleaner* (v. fig. VIII.18). În tabela VIII.4 se prezintă (după S. M. L i p a t o v), comparativ, eficacitatea diferitelor metode de purificare a solilor, luîndu-se ca termen de comparaţie viteza de difuziune a NaCl prin dializă (egală cu 1).

Fig. VIII.18. Aparat industrial de tipul „centricleaner" pentru separarea impurităţilor grosiere din soli (secţiune transversală):
1 — ştuţ pentru intrarea solului; *2* — orificiul de ieşire al solului purificat; *3* — separarea impurităţilor.

§ 7. STRUCTURA ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A MICELELOR LIOFOBE

Menţinerea particulelor coloide liofobe, în stare independentă, un timp mai îndelungat, sau „stabilitatea" — proprietatea cea mai importantă a oricărui sistem coloidal [1]) — poate fi explicată în două moduri diferite : 1) *fizic*, prin formarea unui strat dublu electric, din anumiţi ioni adsorbiţi pe fiecare particulă, care creează în jurul ei o sferă de protecţie, electrică, sau o barieră de potenţial şi 2) *chimic*, prin adsorbţia anumitor substanţe care măresc insolubilitatea particulelor şi împiedică dizolvarea lor prin „acţiune de masă", cum este de exemplu adsorbţia $BaSO_4$ pe particulele solului de $BaCO_3$ etc.

TABELA VIII. 4

Viteza relativă de purificare a solilor prin metodele principale actuale

Semineagră	
Dializa	1
Ultrafiltrarea	14
Electrodializa	163
Electroultrafiltrarea	182

Se observă, deci, că, în ambele cazuri, stabilitatea particulelor coloide se explică printr-o anumită structură deosebită şi o anumită compoziţie chimică.

Aceste particule cu o anumită structură şi compoziţie chimică, mai mult sau mai puţin determinate, au fost denumite pentru prima dată de J. D u c l a u x (1908) *micele coloidale* (v. fig. VIII. 19).

Micelele au o structură ternară (nucleu, ioni, contraioni) şi o compoziţie variabilă de la o micelă la alta din cauza polidispersării (R. Z s i g m o n d y). Din această cauză, raportul stoechiometric dintre substanţa dispersată (nucleu) şi substanţa adsorbită pe nucleu posedă numai anumite valori medii, care nu se

[1]) Tratată amănunţit la § 9.

supun legilor combinațiilor chimice, clasice, exprimîndu-se prin formule chimice speciale, denumite în chimia coloidală *formule micelare.*

Cele mai simple formule micelare reprezintă numai combinația (de adsorbție) dintre un anumit număr de molecule (x) ale nucleului și o moleculă de

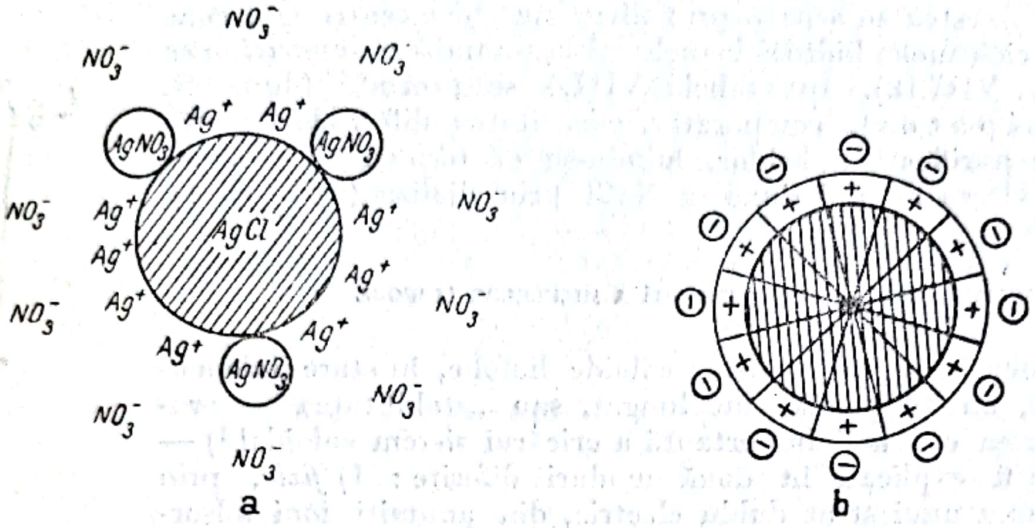


Fig. VIII.19. Micelă coloidală de AgCl:

a — formarea celor două straturi duble din jurul nucleului micelei, prin adsorbția unor molecule din soluție ($AgNO_3$) și prin disocierea acestora; stratul ionilor (Ag^+) și al contraionilor ficși (NO_3^-) (stratul dublu fix); stratul difuz se formează în exterior (nefiind reprezentat pe schemă); *b* — aceeași micelă după concepția complecșilor coloidali a lui Pauli (după K. Edelmann).

substanță adsorbită, care prin disociere formează apoi stratul dublu fix de ioni și contraioni; astfel sînt formulele micelare ale unor oxizi și sulfuri coloide, cunoscute din chimia anorganică:

$$[(x\ CuS)\ S^{2-} + 2H^+]; \qquad (xSnO_2)\ Sn^{4+} + 4\ NO_3^-]$$

$$[(ySnO_2xNO_3^- + 2\ Na]; \qquad [(xThO_2)\ Th^{4+} + 4NO_3^-]$$

și ale altor produse asemănătoare, ale căror metode de obținere au fost descrise în paragraful precedent.

Existența contraionilor din componența micelelor a fost verificată pentru prima dată direct, experimental, de W. P a u l i (1928) prin studiul conductibilității și al numerelor de transport, iar compoziția chimică complexă a fost stabilită prin analiză chimică cantitativă. Astfel, este, de exemplu, compoziția micelelor electropozitive ale oxidului bazic de Fe, stabilită de W i n t g e n:

$$[75{,}35\ Fe_2O_3 \cdot 7{,}86\ HCl \cdot x\ H_2O]\ FeO^+ \cdot Cl^-$$

Pe baza acestor rezultate, Pauli a propus o teorie chimică a micelelor coloidale, prin formarea de complecși moleculari între nucleul particulelor și moleculele legate pe suprafața acestuia (v. fig. VIII. 19, *b*). Diferitele combinații legate prin forțe Kossel pe suprafața particulelor pot forma astfel: *acizi coloidali, baze coloidale* și *săruri coloidale,* după natura lor.

Fenomenele electrocinetice studiate în Cap. V au demonstrat însă că, deosebit de stratul fix, micelele trebuie să posede și un al doilea strat dublu,

stratul dublu difuz al lui G o u y, completat ulterior de S t e r n, conform schemei prezentate în Cap. V. Potenţialul electrocinetic ζ, determinat în toate fenomenele electrocinetice, este tocmai potenţialul acestei părţi exterioare, mobile, a stratului dublu, care a fost denumită în teoria Gouy-Chapman strat difuz. El se manifestă în momentul ruperii (alunecării) stratului difuz prin mişcarea particulelor coloide (mişcare browniană, electroforeză etc.), în domeniul de inflexiune a curbei potenţialului (v. fig. VIII.20).

Formulele micelare ale particulelor, care sau exprimat anterior sub forma mai simplă :

$$[(AB)_x \; C_n^{\pm} \; D_n^{\mp}]$$

vor fi exprimate acum sub forma mai completă :

$$\overbrace{\underbrace{\underbrace{[(AB)_m}_{\text{nucleu}} \cdot \underbrace{C_n^{\pm}}_{\text{ioni}} \cdot \overbrace{D_{n-x}^{\pm}}^{\text{contraioni}}]^{x\mp}}_{\text{strat fix}} \cdot \underbrace{D_x^{\mp}}_{\text{strat difuz}}}^{\text{particulă ionizată,}}}^{\text{micelă}}$$

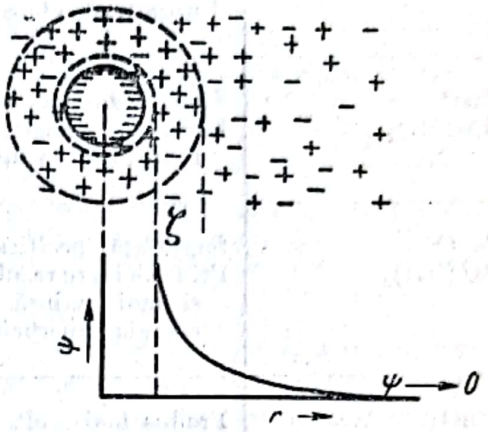


Fig. VIII.20. Variaţia potenţialului superficial ψ cu distanţa r pînă la suprafaţa unei particule solide şi potenţialul electrocinetic ζ.

în care s-a inclus şi stratul difuz al contraionilor ($D^{\mp}$) legat de particula ionizată a micelei într-un mod analog legării celor două părţi ale unei combinaţii complexe.

În continuare se prezintă formulele micelare, cele mai probabile, ale diferiţilor coloizi descrişi anterior.

1. $[(Au_m \cdot (AuO_2^-)_n \; . \; K_{n-x}^+]^{x-} \cdot K_x^+$

2. a $[(mS \; . \; qH_2S_5O_6) \cdot (S_5O_6^{2-})_n \cdot H_{2(n-x)}^+]^{2x-} \cdot H_{2x}^+$

sau

b $[(mS \cdot q\,H_2S_2O_3) \cdot (S_2O_3^{2-})_n \cdot H_{2(n-x)}^+]^{2x-} \cdot H_{2x}^+$

3. $[(mSiO_2 \cdot qH_2SiO_3) \cdot (HSiO_3^-)_n \cdot H_{(n-x)}^+]^{x-} \cdot H_x^+$

4. a $[(AgJ)_m \cdot J_n^- \; K_{(n-x)}^+]^{x-} \cdot K_x^+$

b $[(AgJ)_m \cdot Ag_n^+ \; (NO_3^-)_{(n-x)}]^{x+} \cdot (NO_3^-)_x$

5. a $[(As_2S_3)_m \cdot (SH^-)_n \cdot H_{n-x}^+]^{x-} \cdot H_x^+$

b $[(As_2S_3)_m \cdot (H_2AsO_3^-)_n \cdot H_{n-x}^+]^{x-} \cdot H_x^+$

6. a $[(FeO \cdot OH)_m \cdot (FeO^+)_n \cdot Cl_{n-x}^-]^{x+} \cdot Cl_x^-$

b $[(FeO \cdot OH)_m \cdot (Cl^-)_n \cdot H_{n-x}^+]^{x-} \cdot H_x^+$

c $[(FeO \cdot OH)_m \; . \; qFeOCl) \cdot FeO_n^+ \cdot Cl_{n-x}^-]^{x+} \cdot Cl_x^-$

Scanned with OKEN Scanner

TABELA VIII.5

Caracteristicile morfologice coloidale ale unor oxizi şi hidroxizi metalici mai cunoscuţi

CuO $Cu(OH)_2$	Amestecat cu CuO amorf. Suprafaţă specifică mare. Hidroxidul este de obicei amorf, are o structură nedeterminată. Structura secundară din fibre moleculare lungi
BeO $Be(OH)_2$	Suprafaţă specifică mare. Multe defecte cristaline. Forma α a $Be(OH)_2$ este nestabilă şi posedă suprafaţă specifică mai mare, fiind formată din plăci suprapuse
MgO $Mn(OH)_2$	Suprafaţă specifică mare. Multe defecte cristaline. Prin calcinare rezultă o formă mai bogată în energie (ΔH = 0,85 kcal/mol) şi mai extinsă (dilatată) cu circa 0,7%. s_M = *1745 ... 9255* m^2/mol; energia superficială E_s = *330* erg/cm^2
ZnO $Zn(OH)_2$	Produs mai mult tridimensional (ca şi SiO_2). Formele α, β, γ şi δ trec repede în forma mai stabilă ε. Activitatea catalitică este datorită, probabil, numărului mare de defecte. Aerosolul de ZnO (fumul) este format din două foiţe suprapuse de cîte patru fire paralele
CdO $Cd(OH)_2$	Suprafaţă specifică mare care scade cu temperatura de calcinare de la *6770* m^2/mol la 500°C la *380* m^2/mol la 800°C. ΔH_{max}=0,56 kcal/mol; E_s = 500 erg/cm^2. Structura secundară tabulară, hexagonală
Al_2O_3 AlO_2H	S-au identificat roentgenografic peste 10 forme diferite, dintre care α-Al_2O_3 (corindonul) este cel mai stabil. γ-Al_2O_3 este cubic. β-Al_2O_3 este hexagonal. Hidratul γ-AlO_2H denumit „boehmit“ are suprafaţă specifică cuprinsă între $4 \cdot 10^4$ şi $7 \cdot 10^4$ m^2/mol, cu o variaţie de entalpie corespunzătoare ΔH_{max} = 3,85 kcal/mol; E_s = 560 erg/cm^2. Prezintă numeroase defecte cu amplitudini pînă la 0,14 Å. Structura secundară buretoasă, cu pori cu diametrul de 50 Å şi suprafaţă specifică de $1{,}3 \cdot 10^3$ — $1{,}7 \cdot 10^3$ m^2/mol, care este suprafaţa activă catalitic (Hahn). Particulele primare de γ-AlO_2H au la precipitare dimensiuni de 46 × 47 × 50 Å, care cresc prin încălzire, la 370°C, pînă la 336 × 255 × 421 Å. Prin îmbătrînire γ-AlO_2H trece în forme prismatice lungi, care se scurtează prin calcinare de la 175 mμ la 10—13 mμ (pseudomorfoză). Aerogelul de Al_2O_3 este format din particule cu diametrul de circa 28 mμ cu s_{sp} = 63 ... 138 m^2/g
SiO_2 SiO_2 aq	Polimorf (cubic, pătratic, hexagonal, rombic) ca şi Al_2O_3. Formele amorfe posedă perioade de identitate scurte (apropiate), ca şi sticla, rezultate din gruparea dezordonată a tetraedrelor de ($SiO^4{}_4^-$). Particulele au diametrul de 22—200 mμ, cu suprafaţa corespunzătoare (100—600 m^2/g). Aerogelul de SiO_2 este format din particule cu diametrul de 19,4 mμ cu s_{sp} = 175 m^2/g
TiO_2 TiO_2aq	Gel fără compoziţie chimică definită. Prin maturizare sub apă trece în anatas. Aerogelul de TiO_2 are particule cu diametrul de 22,6—51,7 mμ, cu s_{sp} = 18...62 m^2/g

Scanned with OKEN Scanner

TABELA VIII.5 *(continuare)*

SnO_2 SnO_2 aq	Acidul α stanic este forma t din particule mult mai mici decît ale acidului β (meta) stanic. Treptele de hidratare, stabilite de Thiessen și Willstätter — analog treptelor SiO_2 aq (stabilite de Graham și Bemmelen), nu au putut fi identificate roentgenografic
V_2O_5	Soli formați din fibre cu dimensiuni independente de vechime și concentrație. Formează produșii $V_2O_5 \cdot H_2O$ și $V_2O_5 \cdot 1/2H_2O$ neidentificați roentgenografic
Fe_2O_3 FeO_2H	Formele α-Fe_2O_3, cristalin și amorf, au suprafață mică și defecte de cristalizare. γ-Fe_2O_3 are o suprafață mult mai mare. α-FeO_2H este format din fibre paralele. γ-FeO_2H este format tot din fibre, dar împîslite

După cum a observat pentru prima dată Zsigmondy, compoziția micelelor (raportul cantitativ al componentelor) variază totdeauna chiar la unul și același sol, nu numai din cauza polidispersării, amintită mai înainte, ci și din cauza gradului de solvatare (hidratare) variabil al contraionilor (ionii stratului fix fiind de obicei desolvatați). Variația compoziției micelelor se datorește în special și legării (asocierii) particulelor între ele din cauza ciocnirilor care dau naștere și la straturi fixe interne, în interiorul diferitelor particule „secundare", „terțiare" etc. formate astfel.

Deosebit de studiul chimic și electrochimic al compoziției particulelor, a fost studiată și structura cristalină, morfologică a micelelor coloide, prin analiză roentgenografică, microscopică și difracție electronică.

Cu excepția micelelor metalice de Au, Ag, Cu, Bi etc., care au aceeași structură cristalină ca și în stare de metal nedispersat, majoritatea celorlalți soli liofobi sînt formați din particule cu o structură *mixtă* cristalină și amorfă; de multe ori, structura acestor soli este complet amorfă, în special imediat după formarea lor, cum sînt solii de SnO_2, SiO_2, TiO_2 și în general solii oxizilor metalelor *polivalente* care nu se pot orienta imediat după formare (A. V. Dumanski).

Tot din cauza structurii micelare complexe, puțin ordonate, a micelelor, foarte mulți soli formează, prin uscare, produse tot amorfe sau geluri, cu o suprafață specifică foarte mare, cunoscută din aplicațiile lor.

În tabela VIII. 5 se rezumă datele cunoscute pînă acum asupra structurii unor oxizi și hidroxizi coloidali, mai cunoscuți, după G. Weitbrecht.

§ 8. FENOMENELE DE DESCOMPUNERE A SOLILOR LIOFOBI

a. **Coagularea.** Particulele coloide fiind instabile din punct de vedere termodinamic (din cauza surplusului de energie liberă superficială) și aflîndu-se într-o continuă mișcare (mișcare browniană) sînt într-o continuă transformare, manifestată în special prin două procese diferite, care au loc permanent în solii liofobi:

— procesul de reunire (agregare) a particulelor, numit *coagulare*, care este datorit interacțiunii dintre particule;

— procesul de *adsorbţie de schimb* dintre ionii stratului difuz extern şi ionii soluţiei înconjurătoare, proces care este datorit interacţiunii dintre particule şi mediul de dispersie; cînd această interacţiune (energie) este mult mai mare decît interacţiunea dintre particule, dispersoidul se dizolvă complet, formînd o soluţie moleculară.

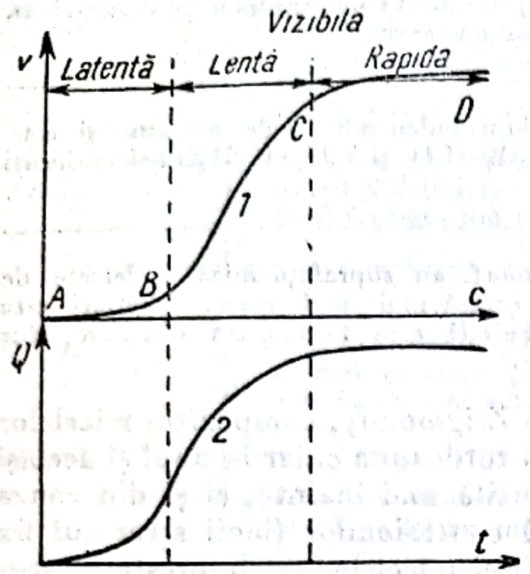


Fig. VIII.21. Cele trei perioade cinetice ale coagulării: coagularea latentă, coagularea lentă şi coagularea rapidă (coagularea vizibilă). Curba *1* reprezintă variaţia vitezei de coagulare cu concentraţia electrolitului coagulant; comparată cu curba de sedimentare corespunzătoare curba *2* care în acest caz are o formă diferită de forma curbei din fig. II.13,*a)*

Cînd interacţiunea dintre particule şi mediu este limitată (fiind totuşi mai mare decît interacţiunea dintre particule), o parte din particulele coloide se dizolvă pînă cînd energia superficială a particulelor rămase compensează diferenţa de energie dintre cele două feluri de interacţiuni, formînd o soluţie coloidă (sol).

În acest caz, procesul de reunire a particulelor între ele are loc sub o formă atenuată, ca o continuare a procesului de formare a unei noi faze (condensarea, v. § 2), desfăşurîndu-se într-o perioadă de timp îndelungată, sub numele de *coagulare latentă.*

Coagularea latentă se constată numai prin metode fizice, indirecte, cum este de exemplu măsura turbidităţii etc.

Coagularea latentă a particulelor iniţiale din sol (particule primare) este urmată, după ce toate particulele s-au contopit formînd agregate mai mari compuse din 2—3 şi mai multe particule (particule secundare, terţiare etc.), de o perioadă de coagulare *vizibilă* (evidentă), în care viteza de coagulare este mult mai mare, fiind denumită de Smoluchowski coagulare *rapidă.* Perioada de trecere dintre aceste două feluri de coagulare, în care viteza creşte continuu, coagularea devenind vizibilă, a fost denumită coagulare *lentă*, spre deosebire de coagularea rapidă finală a cărei viteză nu mai creşte, ci rămîne constantă şi foarte mare (v. fig. VIII.21). Aceste perioade diferite se pot remarca greu în procesul coagulării spontane, denumit de G. W i e g n e r (1929) şi *coagulare pericinetică*, din cauza timpului prea lung de desfăşurare.

Mult mai uşor se observă perioadele de mai sus la coagularea care se produce sub acţiunea unor factori exteriori: gravitaţie, forţă centrifugă, electroliţi străini etc., denumită de acelaşi autor coagulare *ortocinetică* (v. diagramele din fig. VIII. 21 care au fost construite tocmai pe baza unei astfel de coagulări, cu electroliţi).

Dacă la 1 l soluţie de KJ 0,002 n se adaugă sub o puternică agitare (electrică) o soluţie $AgNO_3$ 0,1 n pînă în apropierea punctului de echivalenţă (20 ml $AgNO_3$ 0,1 n), se formează un sol verzui de AgJ din ce în ce mai opalescent. Întrerupînd acest mod de precipitare şi adăugînd, cu întreruperi suficient de mari, ultimul mililitru de $AgNO_3$, se observă la un moment dat o creştere bruscă

a opalescenței (tulburare), însoțită de formarea unui precipitat (floculare), care sedimentează lăsînd lichidul perfect limpede.

Acest moment, numit și *punct de clarificare*, corespunde exact punctului de echivalență al cantității de KJ inițiale și permite chiar titrarea ei pe această cale „coloidală", cu o eroare ce nu depășește 0,5% în soluții mai concentrate (A. L o t t e r m o s e r). Același efect se produce și la titrarea inversă. Reacția de precipitare coloidală a „anionului coloidal" complex $[(AgJ)_xJ]^-$ cu $AgNO_3$ se poate reda astfel:

$$[(AgJ)_xJ]^- + K^+ + Ag^+ + NO_3^- \rightarrow [(AgJ)_{(x+1)}] + K^+ + NO_3^-$$

În desfășurarea acestei reacții se remarcă imediat cele două perioade deosebite ale coagulării: coagularea lentă, care s-a accelerat prin agitare puternică (coagulare ortocinetică) și coagularea rapidă, însoțită în acest caz și de sedimentare, care a condus la apariția punctului de clarificare.

Punctul de clarificare nu corespunde însă la toți solii cu punctul de echivalență și compoziția ionilor coloidali complecși (anioni și cationi) se deosebește net de compoziția ionilor complecși simpli, prin factorul nedeterminat (x) din formulele micelare arătate.

Pentru a completa lipsurile acestei „teorii chimice" a coagulării, R. Z s i g m o n d y și școala sa au studiat și din punct de vedere electrochimic fenomenul, observînd că, de obicei, coagularea se produce la un potențial electrocinetic foarte mic, aproximativ același pentru toți electroliții și anume $\zeta_c = 20...40$ mV, denumit în acest caz *potențial critic de coagulare*.

Micșorarea potențialului electrocinetic se datorește descărcării stratului dublu (difuz) prin ionii coagulanți, de semn contrar, din soluție, prin fenomenul „electrizării de contact" ce urmează legile cunoscute ale lui J. Perrin, dar nici în modul acesta nu se poate explica, întotdeauna, fenomenul coagulării.

b. Regulile și anomaliile coagulării. *Regula valenței și regula activității.* Dacă se tratează aceeași cantitate dintr-un sol cu soluții din ce în ce mai concentrate de diferiți electroliți coagulanți se observă că, la o anumită concentrație, care este aceeași totdeauna pentru același electrolit, coagularea se produce brusc, în mod vizibil, concentrația respectivă denumindu-se *prag de coagulare*.

Pragul de coagulare cu electroliți coagulanți de valență diferită urmează *regula valenței* sau *regula Schulze-Hardy* (1888): „coagularea se produce totdeauna cu ioni de semn contrar sarcinii solului și pragul de coagulare scade foarte mult și brusc cu creșterea valenței ionului coagulant".

În fig. VIII.22 se arată modul în care se poate explica, calitativ, regula valenței pe baza izotermei de adsorbție Freundlich; cum se arată în această figură, adsorbția ionilor coagulanți monovalenți ($3a$), bivalenți ($2a$) și trivalenți (a) variază exponențial cu

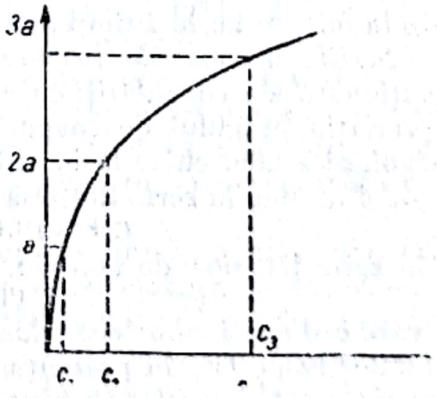


Fig. VIII.22. Variația exponențială a pragului de coagulare cu valența ionului coagulant prin adsorbție (conform izotermei Freundlich):

$3a$, $2a$, a — adsorbția ionilor mono. bi- și trivalenți; c_3, c_2, c_1 — concentrațiile corespunzătoare ale electrolitului coagulant respectiv.

concentrația acestor ioni după o curbă care are forma izotermei de adsorbție. Totuși nici această teorie a adsorbției nu explică întotdeauna coagularea.

După cercetările școlii sovietice a lui A. I. Rabinovici și V. A. Karghin (după A. P. Ruțkov), adsorbția care se produce la coagulare este o adsorbție de schimb, ca și adsorbția prin care se formează stratul dublu, dar această adsorbție nu se produce decît în primul stadiu (instantaneu) al coagulării, fiind urmat de o coagulare propriu-zisă, care se supune regulei valenței.

Metoda de determinare experimentală a pragului de coagulare (propusă pentru prima dată de Schulze) nu permite observarea începutului coagulării propriu-zise, fiind afectată și de erorile inerente oricărei metode subiective.

H. A. Wannow a propus (1936) o metodă de determinare obiectivă a pragului de coagulare, bazată pe măsurarea fotoelectrică a turbidității. Reprezentînd grafic variația turbidității cu timpul, la diferite concentrații și unind punctele corespunzătoare jumătății de timp ($t/2$) în care turbiditatea (τ) atinge valoarea maximă, se obține o curbă sigmoidă al cărei punct de inflexiune corespunde mai exact pragului de coagulare al fiecărui electrolit. Cercetîndu-se în acest fel coagularea se constată că regula valenței este urmată numai la concentrații mari ale solilor studiați. La concentrații mici ale solilor, *pragul de coagulare al cationilor monovalenți variază invers proporțional cu concentrația solilor*; *pragul de coagulare al cationilor bivalenți*, în aceleași condiții, *este independent de concentrație și cel al cationilor trivalenți crește proporțional cu concentrația* (E. Burton, 1920).

Această *regulă a lui Burton* este urmată însă, de fapt, așa cum a arătat Wo. Ostwald (1936), numai de activitățile ionilor coagulanți. Conform *regulii activității* a lui Ostwald: *curbele pragurilor de coagulare cu electroliți diferiți ale unui sol se suprapun de la o anumită concentrație în sus, pragurile de coagulare fiind dependente numai de activitățile ionilor coagulanți și independente de natura acestora.* La concentrații mijlocii ale solilor, pragurile de coagulare variază cu activitățile conform regulii lui Burton, iar la concentrații foarte mici tind spre infinit, în același timp în care activitățile tind, evident, spre zero (la $c=0$).

Seriile liotrope de coagulare. Regula activității, care explică anomaliile menționate ale coagulării, cu concentrația solilor, poate explica, de asemenea, și variația pragului de coagulare cu caracterul ionilor coagulanți. Pragul de coagulare scade, chiar la ionii echivalenți, într-o ordine cunoscută din experiență, și anume în seria liotropă de cationi:

$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

și în seria liotropă de anioni:

$$Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^-$$

în care ordinea ionilor coagulanți corespunde, desigur, cu ordinea de activitate a ionilor respectivi în prezența contraionilor corespunzători. Totuși, materialul experimental acumulat în acest domeniu este foarte mare și depășește de multe ori posibilitățile de explicare ale teoriilor menționate.

Astfel, nici regula activității nu explică abaterile foarte mari de la regula valenței ale coagulării cu sărurile metalelor grele, cu acizii și cu bazele tari.

Seriile neregulate de coagulare sau „dublă coagulare“. Această anomalie constă în redizolvarea precipitatului coagulat prin adăugarea unei cantități mai

mari de electrolit şi coagularea lui din nou, dacă adăugarea electrolitului continuă. Efectul foarte interesant ce se produce în acest caz, la coagularea cu ionii H^+, OH^- sau cu ioni polivalenţi Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+} este cunoscut şi sub numele de *serii neregulate de coagulare*. El poate fi explicat calitativ, după cum se arată în fig. VIII. 23, numai pe baza reîncărcării particulelor cu sarcina de semn contrar a ionului coagulant.

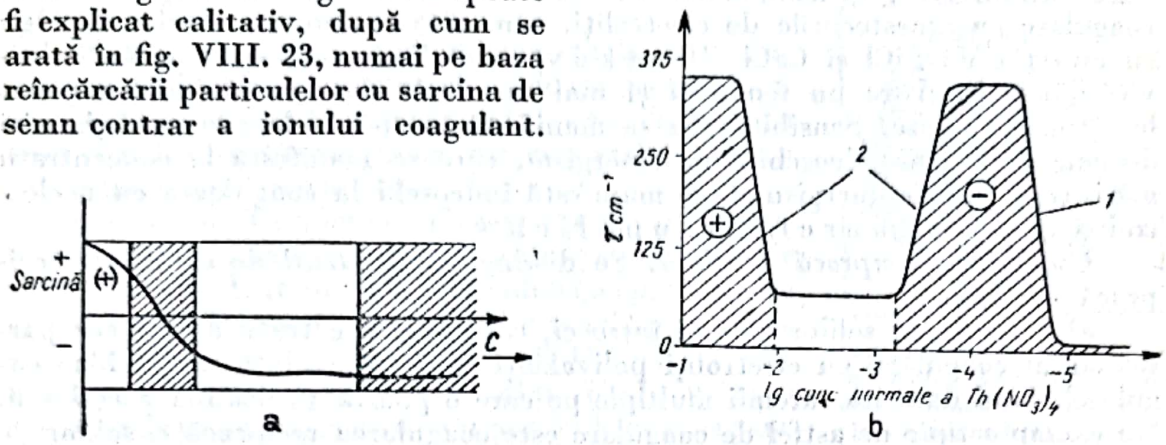


Fig. VIII.23. Schimbarea sarcinii unui sol, la creşterea concentraţiei unui electrolit coagulant polivalent (serii neregulate). Zonele haşurate reprezintă domeniile de coagulare :

a — variaţia sarcinii unui sol de FeO . OH coagulat cu NaOH; *b* — variaţia turbidităţii solului de AgJ cu concentraţia $Th(NO_3)_4$ la 20° C (măsurări efectuate de Schulz şi Matjevic, 1960).
1 — coagularea solului electronegativ; *2* — coagularea solului electropozitiv. Între aceste două domenii este cuprins domeniul (nehaşurat) al solului neutru stabil.

Alte anomalii şi fenomene secundare, care se produc la coagularea cu electroliţi, în alte condiţii, cum sînt acomodarea (adaptarea) pozitivă şi negativă, coagularea reciprocă a coloizilor sau coagularea cu amestecurile de electroliţi nu au putut fi, de asemenea, explicate pînă acum, decît în parte şi uneori de loc.

Acomodarea solilor. Acest fenomen, observat pentru prima dată la coagularea solilor de As_2S_3 şi FeO.OH (W. Spring, 1900; H. Freundlich, 1903), constă în *creşterea* pragului de coagulare la adăugarea în cantităţi mici şi în timp de cîteva ore a electrolitului coagulant.

Uneori se produce, în aceleaşi condiţii, şi o scădere a pragului de coagulare, denumită *acomodare* sau *adaptare negativă* (Dumanski).

Acomodarea s-ar putea explica prin formarea mai multor straturi de solvatare concentrice, cum sînt straturile interne ale micelelor complexe, prevăzute pentru prima dată de Zsigmondy. Nici această explicaţie, nici altele care au mai fost date acomodării, nu au fost supuse pînă acum la un control experimental, mai amănunţit.

Antagonismul ionilor coagulanţi. Acest fenomen constă în creşterea pragului de coagulare, la coagularea cu amestecuri de electroliţi, peste valoarea corespunzătoare sumei pragurilor de coagulare ale ionilor independenţi (Linder şi Picton, 1895).

Antagonismul ionilor coagulanţi se explică prin efecte de adsorbţie selectivă sau de schimb a ionilor, prin formarea de combinaţii complexe între ionii adăugaţi şi, desigur, mai ales, prin variaţia activităţii oricărui ion în prezenţa altor ioni străini.

Sinergismul sau aditivitatea. Acest fenomen, invers antagonismului, este mai rar şi se observă în deosebi la coagularea cu amestec de ioni echivalenţi

Scanned with OKEN Scanner

(de ex. la coagularea As_2S_3 cu amestec de LiCl + KCl), cu alți coloizi sau cu neelectroliți (A. Dumanski). Explicațiile care se dau sînt, și în acest caz, numai calitative și asemănătoare explicațiilor date antagonismului.

Sensibilizarea. Sensibilizarea este un fenomen de scădere a pragului de coagulare cu amestecurile de electroliți, cum este coagularea solului de HgS cu amestec de LiCl și $CaCl_2$ (R u ț k o v), sub limita corespunzătoare aditivității simple. Este un fenomen și mai rar decît sinergismul, fiind explicat la fel ca și acesta. Sensibilizarea se manifestă în special la concentrații mici de coagulant, spre deosebire de sinergism, care se manifestă la concentrații mari, și, la fel cu sinergismul, se manifestă îndeosebi la coagularea cu neelectroliți (L o t t e r m o s e r, F r e u n d l i c h ș.a.).

Coagularea reciprocă a solilor. Se disting două cazuri de coagulare reciprocă a solilor:

a) Coagularea solilor liofobi între ei, care se poate trata ca un caz particular al coagulării cu electroliți polivalenți (serii neregulate sau dubla coagulare), fiind datorită sarcinii multiple pe care o poartă totdeauna acești soli. Un exemplu tipic de astfel de coagulare este coagularea reciprocă a solilor de As_2S_3 și FeO·OH. La un raport volumetric determinat dintre acești doi soli (7 : 3) se produce coagularea practic totală a ambilor soli. La valori mai mici ale acestui raport, ambii soli sînt electropozitivi și la valori mai mari, ei sînt electronegativi, a doua coagulare producîndu-se parțial și numai la un raport foarte mare (100 : 1) sau foarte mic (Ruțkov). Coagularea reciprocă se întîlnește des în practică și are multe aplicații în chimia solului, în tratamentul apelor potabile și industriale, în tehnologia coloranților etc.

b) Coagularea solilor liofobi cu soli liofili este cazul invers acțiunii protectoare (v. „Peptizarea"), manifestîndu-se numai la concentrații mici ale coloizilor liofili de protecție, cum sînt: gelatina, agarul etc.

Întrucît acest caz este în legătură și cu structura coloizilor liofili, el va fi reluat în Cap. X, după studiul coloizilor liofili.

Ionotropia. Ionii coagulanți se pot dirija uneori după anumite direcții determinate în solii în care coagulează, în special la cei formați din particule anizometrice, cum sînt solii de V_2O_5, FeO·OH etc., formînd coageluri sau geluri *orientate* pe direcțiile respective. Acest fenomen, numit *ionotropie* (H. T h i e l e 1947), este cu atît mai pronunțat cu cît ionul opus ionului coagulant este mai mare, fiind mai intens la ionii bivalenți (v. fig. VIII.24).

Precipitarea ritmică (inelele lui Liesegang). Un efect de orientare asemănător se produce și la precipitarea în gelurile îmbibate cu soluția unuia din participanții unei reacții de precipitare, de exemplu cu soluții de $K_2Cr_2O_7$, care se precipită cu o soluție de $AgNO_3$ turnată deasupra gelului respectiv. Inelele colorate de $Ag_2Cr_2O_7$ și alte precipitate care se formează la distanțe din ce în ce mai mari în gelurile respective, cunoscute și sub numele de *inelele lui Liesegang* (R. E. L i e s e g a n g, 1896), au constituit obiectul unor cercetări foarte numeroase în decursul timpului (fig. VIII.25). Nici una dintre explicațiile date pînă acum acestui fenomen, mai toate bazate pe viteza de difuziune, printre altele de W. O s t w a l d (1897), W o. O s t w a l d (1925) ș.a., nu a fost acceptată în mod general.

Ionii avînd viteze de difuziune diferite se pot dispune în mediile cu coeficient de frecare foarte mare, ordonate (cristale), la distanțe determinate. Gelurile,

avînd însă o structură neregulată, amorfă, combinaţiile formate în orice punct al lor (precipitatele) nu se pot dispune într-un mod regulat decît dacă se admite, implicit, existenţa unui grad de *ordonare*, asemănător şi în gelurile respective, care „modelează" astfel formarea precipitatelor.

În natură, precipitarea ritmică stă la baza formării striaţiilor din mineralele silicioase amorfe, ca, de exemplu, agatul, onixul, jadul etc., cum şi a unor ţesuturi stratificate, ca muşchii striaţi, sau a calculilor biliari, renali etc.

Coagularea fracţionată. Acest tip de coagulare se produce la adăugarea unei cantităţi mai mici de electrolit coagulant în unii soli polidisperşi şi constă în *coagularea selectivă a particulelor mari*, particulele mici rămînînd necoagulate (S v e d O d e n, 1908). Fenomenul a fost explicat de A. B u z à g h, pe baza efectelor de disociere mecanică a particulelor mici care, chiar atunci cînd se ciocnesc cu particule mult mai mari, se desfac după ciocnire, rămînînd mai departe sub forma de sol (A. B u z à g h, 1930).

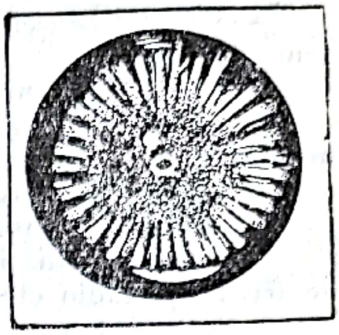


Fig. VIII.24. Coagularea orientată (ionotropie). În centru se află cristalul (soluţia concentrată) care a provocat coagularea radială (H. Thiele 1950).

Acţiunea factorilor fizici; teoria lui N. P. Peskov. Teoriile stabilităţii solilor, amintite la început (teoria chimică, teoria adsorbţiei, teoria electrochimică), nu pot să cuprindă toate cazurile şi excepţiile numeroase constatate experimental pînă acum la coagulare. Pentru a putea explica mai bine comportarea atît de variată a coagulării solilor, N. P. P e s k o v a propus o teorie mai generală a stabilităţii prin care se consideră stabilitatea solilor de două tipuri principale, fundamental deosebite între ele:

— stabilitatea fizică, la sedimentare, numită de autorul teoriei şi *stabilitate cinetică* şi

— stabilitatea fizico-chimică la coagulare sau agregare, numită *stabilitate agregativă*.

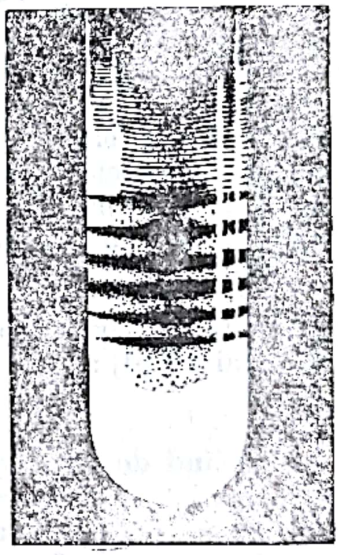


Fig. VIII.25. Inelele lui Liesegang (precipitare ritmică într-un gel de formă cilindrică).

Stabilitatea agregativă se poate manifesta în acelaşi timp cu stabilitatea cinetică, dar este caracteristică, în deosebi, perioadei de coagulare latentă, în care stabilitatea cinetică, la sedimentare, are evident un rol mult mai mic, particulele mici menţinîndu-se în sol prin simpla agitaţie termică şi prin mişcare browniană. Stabilitatea la coagulare latentă, după Peskov, este caracteristică şi solilor liofili, care ajung şi ei la echilibrul final, termodinamic, după un timp foarte îndelungat (v. Cap. IX).

Rolul agenţilor fizici, cum sînt temperatura şi mişcarea browniană care conferă solilor stabilitate cinetică, se manifestă permanent în fenomenele de coagulare.

În general, coagularea depinde de următorii factori fizici principali: temperatura, presiunea (factorii termodinamici), viscozitatea, potenţialul electric

(Galvani, Volta etc.; v. Cap. V), tensiunea superficială, mărimea particulelor și masa lor eficace (diferența de densitate a particulelor față de mediu).

Prin schimbarea acestor factori, solii pot fi coagulați fără nici un adaos coagulant. Astfel se produce coagularea fizică prin:

— variația bruscă a temperaturii (răcire, uneori încălzire peste o anumită temperatură);

— agitare mecanică puternică;

— dializa prelungită (pînă la îndepărtarea completă a ionilor stabilizatori, adsorbiți);

— acțiunea curentului electric (electroforează);

— acțiunea ultrasunetelor (v. § 3);

— acțiunea radiațiilor: radiațiile X, ultraviolete, oscilații electromagnetice de frecvențe radio etc.

§ 9. MECANISMUL COAGULĂRII ȘI STABILITATEA. CINETICA COAGULĂRII RAPIDE, PERICINETICE

Cinetica coagulării rapide, pericinetice. Mărimile caracteristice coagulării, care au fost amintite în paragraful anterior, și anume pragul de coagulare cu electroliți și potențialul critic de coagulare (ζ_{cr}) sînt insuficiente pentru a defini acest fenomen, cantitativ și în mod perfect general, deoarece, cum s-a arătat în același loc, însești teoriile pe baza cărora s-au stabilit mărimile de mai sus (teoria chimică, teoria adsorbției și teoria electrochimică), sînt insuficiente.

Considerînd într-o primă aproximație cazul mai simplu al coagulării rapide, pericinetice, a sistemelor monodisperse, M. V. Smoluchowski a calculat și verificat prima dată viteza de desfășurare a fenomenului sau *viteza de coagulare*, o mărime care poate caracteriza mai bine coagularea decît primele două mărimi de mai sus.

Fie $\sum_i n_i$ numărul total al particulelor primare, secundare etc. ale unui sol, rezultate prin alipirea succesivă a particulelor primare la celelalte particule mai mari[1]):

$$\sum_i n_i = n_1 + n_2 + \ldots + n_i.$$

Plecînd de la faptul că la coagularea rapidă, toate ciocnirile dintre particule — datorite mișcării browniene — trebuie să fie eficace, Smoluchowski a demonstrat că forma cea mai probabilă a vitezei de coagulare ($\mathrm{d}\sum n_i/\mathrm{d}t$) este, în acest caz, forma vitezei reacțiilor bimoleculare, cunoscută din cinetica reacțiilor chimice. Viteza de coagulare, egală prin definiție cu „numărul de particule care se reunesc prin coagulare în unitatea de timp", va fi, conform ecuațiilor cunoscute ale reacțiilor bimoleculare:

$$\frac{\mathrm{d}\left(\sum_i n_i\right)}{\mathrm{d}t} = -K\left(\sum_i n_i\right)^2 + \frac{1}{2}K\left(\sum_i n_i\right)^2$$

unde ultimul termen din membrul al doilea (termenul pozitiv) reprezintă numărul de particule rămase după ciocnire (egal cu $\frac{1}{2}$ din numărul total al

[1]) v. la pag. 368 definiția acestor particule.

particulelor care se ciocnesc în unitatea de timp), iar K este o constantă de viteză, care variază cu temperatura după ecuația cunoscută

$$K = K_0 e^{-E_a/kT}$$

E_a fiind energia de activare a procesului (sau înălțimea barierei de potențial). Or, cum în cazul unei coagulări rapide :

$$E_a \approx 0$$

urmează că și :

$$K = K_0.$$

Deci, constanta de viteză este aceeași pentru toate ciocnirile particulelor fiind determinată numai de viteza (sau constanta) de difuziune prin sol a particulelor.

Integrînd ecuația diferențială de mai sus, se obține imediat :

$$\sum_i n_i = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{2} K n_0 t}, \qquad \text{(VIII.13)}$$

unde n_0 este numărul de particule aflate în sol la timpul $t = 0$:

$$n_0 = \left(\sum_i n_i\right)_{t=0}$$

valoare care s-a luat ca limită inferioară a integralei de mai sus (limita superioară fiind Σn_i).

Cunoscînd numărul de particule aflate la timpul t în sol, se află apoi și numărul de particule primare (n_1), secundare (n_2) etc., adică (tot pe baza ecuației reacțiilor bimoleculare) :

$$\frac{dn_1}{dt} = -Kn_1 \sum_i n_i$$

.....

.....

.....

$$\frac{dn_i}{dt} = -Kn_{i-1} \Sigma n_i$$

care duc, respectiv, la soluțiile :

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{1}{2} K n_0 t\right)^2}$$

.....

.....

.....

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{n_0 K t}{2}\right)^{(i-1)}}{\left(1 + \frac{1}{2} K n_0 t\right)^{(i+1)}} \qquad \text{(VIII.14)}$$

În fig. VIII.26 se arată variaţia cu timpul a numărului particulelor de diferite categorii şi a numărului total, conform relaţiilor (VIII.13) — (VIII.14).

După cum se vede din figura respectivă, numărul particulelor primare (n_1) şi gradul de dispersie mediu (numărul total al particulelor) scad în mod continuu cu timpul în orice sol supus fenomenului spontan al coagulării (numai numărul particulelor secundare n_2, terţiare n_3 etc. trece, în prealabil, printr-un maxim). Acest efect al coagulării, care are loc şi la coagularea latentă (v. mai jos), este foarte important şi general, purtînd diferite denumiri de : *învechire, îmbătrînire, maturizare, coacere* (Wi. Ostwald) etc., după felul solului şi cauzele ce-l produc.

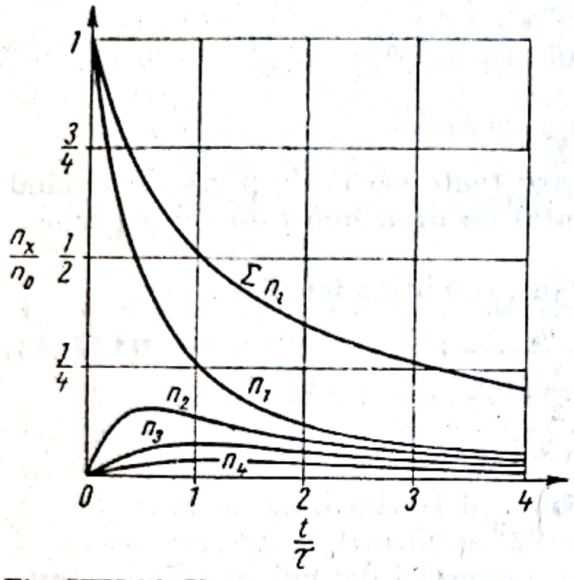


Fig. VIII.26. Variaţia cu timpul a numărului de particule formate prin coagulare, conform teorici lui Smoluchowski, reprezentate în unităţi relative $\left(\frac{t}{\tau}\text{ şi }\frac{n_x}{n_0}\right)$.

În mod cu totul general, fenomenele de îmbătrînire sînt determinate de aceleaşi cauze care determină şi stabilitatea sau instabilitatea solilor şi vor fi discutate în continuare la „Stabilitatea solilor".

Conform teoriei lui Smoluchowski, coagularea şi învechirea se pot caracteriza prin două mărimi ce rezultă din această teorie, deosebite de viteza de coagulare : *timpul specific de coagulare* (τ sau $t_{1/2}$) şi *constanta de viteză a coagulării* (K de mai sus).

După cum se vede imediat din relaţia (VIII.13) pentru o valoare a timpului de coagulare $t = \frac{2}{Kn_0}$, numărul particulelor $(\Sigma n_i)_t = n_t$ devine :

$$n_t = \frac{n_0}{2}$$

sau jumătate din numărul particulelor aflate la $t = 0$, în sistem. De aceea, timpul respectiv de înjumătăţire a numărului de particule :

$$\tau = \frac{2}{Kn_0} \qquad \text{(VIII.15)}$$

se consideră ca o mărime caracteristică, generală, a coagulării, fiind denumit, ca mai sus, *timp specific de coagulare.*

Constanta de viteză K, a doua mărime importantă introdusă de teoria lui Smoluchowski se calculează pe baza legilor difuziunii (Fick) şi a mişcării browniene (Einstein-Smoluchowski).

Se consideră fiecare particulă înconjurată de o sferă de protecţie de rază R_p. La distanţe mai mici decît R_p, acţiunea de respingere se transformă brusc

în atracţie (v. fig. VIII.27), pătrunderea unei particule străine, de rază r, în sfera respectivă va avea loc conform legilor lui Fick (III.1) cu o viteză proporţională cu suprafaţa sferei de protecţie respective :

$$s = 4\pi R_p^2.$$

Introducînd această valoare a suprafeţei în prima lege a lui Fick (III.1) şi calculînd prin integrarea celei de-a doua legi a lui Fick (III.3) coeficientul $\frac{dc}{dx}$ (v. Cap. III), se obţine pentru viteza de difuziune a particulelor primare :

$$\frac{dn_1}{dt} = 4\,\pi\,n_0\,(DR_p t + 2R_p^2\sqrt{Dt/\pi})$$

din care Smoluchowski reţine apoi numai primul termen, al doilea fiind foarte mic în raport cu acesta. După integrare se obţine

$$n_1 = 4\,\pi\,DR_p n_0 t.$$

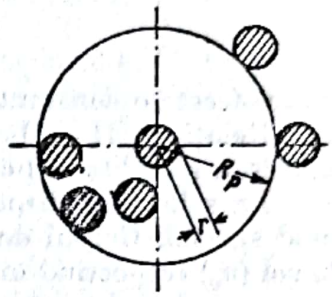


Fig. VIII.27. Sfera de protecţie a unei particule coloide de rază r şi raza R_p de la care respingerea dintre două particule se transformă brusc în atracţie.

Cu această relaţie, viteza de micşorare (dispariţie) a particulelor primare se va scrie din nou, ca şi mai înainte :

$$\frac{dn_1}{dt} = 8\,\pi\,DR_p n_1^2$$

care, comparată cu prima relaţie, duce la următoarea valoare evidentă a constantei generale de viteză [1] :

$$K = 8\,\pi\,DR_p. \qquad \text{(VIII.16)}$$

Introducînd această valoare a constantei K în relaţia (VIII.15) a timpului specific şi ţinînd seama de valoarea (II.30) a coeficientului de difuziune D se obţine mai departe :

$$\tau = \frac{1}{4\pi DR_p n_0}$$

şi pentru $R_p \approx 2r$:

$$\tau = \frac{3\eta}{4\,kTn_0}. \qquad \text{(VIII. 17)}$$

În cazul dispersiilor apoase ($\eta = 10^{-2}$ P; $T = 298°$C) se obţine :

$$\tau_{H_2O} = 2 \cdot 10^{11 : n_0}$$

(valoarea constantei K din relaţia (VIII.15) fiind în acest caz 10^{-11}), de unde rezultă că pentru sistemele cu un număr de particule de 10^{11}—10^{14}/ml, timpul specific de coagulare scade de la cîteva secunde la cîteva *miimi* de secundă. Concentraţia este deci unul dintre factorii cei mai importanţi de care depinde

[1]) Valoarea dublă 8, a coeficientului numeric din relaţia (VIII.16) rezultă din faptul că s-a considerat şi particula iniţială tot în mişcare browniană, continuă, ca şi prima particulă.

stabilitatea (în special a solilor liofobi). Dintre ceilalți factori care influențează viteza de coagulare și stabilitatea, raza particulelor (r) este de asemenea foarte importantă.

Atunci cînd r se apropie de ordinul de mărime al drumului liber mijlociu λ al moleculelor mediului de dispersie, legea lui Stokes se corectează (după C u n n i n g h a m) și timpul specific de coagulare nu mai poate fi independent de r, ca mai sus, ci are valoarea (W h y t l a w-G r a y, 1932):

$$\tau = \frac{3\eta}{4kTn_0(1 + A\lambda/r),} \qquad \text{(VIII.18)}$$

unde A este o constantă a cărei valoare este cuprinsă de obicei între 0,7 și 0,9.

Relația (VIII.18) arată că, deși într-o mai mică măsură, timpul de coagulare (sau stabilitatea) crește continuu cu mărimea particulelor.

La solii monodisperși, cum sînt solii de Au, S, Se și alți soli preparați în mod special, timpul de coagulare variază cu numărul particulelor aflate inițial în sol (n_0) respectînd în general relația (VIII.15). În tabela VIII.6 sînt prezentate ca exemplu măsurările efectuate de R. Z s i g m o n d y (1917) asupra unui sol de Au, prin numărarea directă la ultramicroscop.

TABELA VIII.6

Timpul specific de coagulare τ și numărul particulelor primare n_1 ale unui sol de aur cu particule de $r = 24{,}2$ mμ ($n_o = 5{,}52 \cdot 10^9$ particule/ml)

t, s	0	2	5	10	20	40
$n_{1exp} \cdot 10^{-9}$	5,52	3,78	3,34	2,50	1,46	0,81
$n_{1calc} \cdot 10^{-9}$	—	4,63	3,67	2,60	1,51	0,70
τ, s	—	9,5	17,2	20,4	21,0	24,8

Astfel de verificări au fost efectuate în decursul timpului și de către H. K r u y t, P. T u o r i l a, S. T r o e l s t r a (1941) ș.a. Ultimul cercetător a controlat efectul coagulării și indirect prin măsurări spectrofotometrice de absorbție a luminii. O metodă indirectă, mai adecvată acestui fel de măsurări, este metoda difuziunii (turbiditatea), care a fost aplicată totuși mai puțin pînă acum.

În solii polidisperși, coagularea decurge mai repede decît în solii monodisperși cu același grad mediu de dispersie, din cauză că, după cum s-a arătat mai înainte, timpul de coagulare scade și cu raza particulelor, nu numai cu numărul acestora, chiar la același număr de particule.

Acest fapt a fost demonstrat de H. M ü l l e r (1938) și în alt mod, pe baza unor completări aduse teoriei lui Smoluchowski, valabilă în forma ei inițială numai la solii monodisperși.

Considerînd un sol bidispers format din particule de rază r_1 și r_2 și luînd în relația (VIII.16):

$$R_p = r_1 + r_2 \text{ și } D = \frac{(D_1 + D_2)}{2}$$

se obţine, înlocuind aceste valori în expresia timpului de coagulare, ca şi în primul caz :

$$\tau = \tau' \frac{(r_1 + r_2)^2}{4\, r_1 r_2}$$

unde τ' este timpul de coagulare (specific) al solului bidispers considerat. Din această relaţie reiese că, întotdeauna :

$$\tau > \tau'$$

cu atît mai mult cu cît razele celor două feluri de particule sînt mai diferite (sau raportul $f = r_1/r_2$ este mai mare).

În solii *polidisperşi* are loc o trecere continuă a dispersoidului de pe particulele mai mici pe particulele mai mari prin coagulare cît şi o dispariţie a aceloraşi particule mici prin fenomenul de dizolvare deoarece, cum s-a arătat şi înainte, particulele coloide mai mici au totdeauna o solubilitate mai mare şi particulele mai mari o solubilitate mai mică (efectul Wiegner).

Calculînd gradientul de concentraţie : $(c - c_s)/x$, care determină procesul de dizolvare şi de trecere (difuziune) de mai sus, după relaţia Kelvin — Helmholz (VI.2) şi înlocuind acest gradient în prima lege a lui Fick (III.1) se obţine o „viteză de creştere" a masei m a particulelor, egală cu (H. F r e u n d l i c h) :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{Dsc_s}{x}\left[\exp\frac{\sigma}{RTf(r_1)} - \exp\frac{\sigma}{RTf(r_2)}\right] \qquad \text{(VIII.19)}$$

unde x este grosimea stratului de difuziune ($\sim 1/n^3$).

Această relaţie arată, de asemenea, că viteza de creştere a particulelor este cu atît mai mare cu cît raza particulelor este mai mică şi cu cît solubilitatea (c_s), tensiunea superficială şi diferenţa dintre razele particulelor sînt mai mari.

Nici în solii monodisperşi, la care relaţia de mai sus devine teoretic (termodinamic) nulă, viteza de coagulare nu se anulează niciodată, deoarece şi în aceşti soli se produc continuu variaţii de concentraţie şi grad de dispersie, datorite fenomenului general al fluctuaţiilor studiat în Cap. III.

Într-un mod analog creşterii cu polidispersarea, viteza de coagulare creşte şi cu *asimetria* particulelor. Particulele asimetrice fiind supuse şi unei difuziuni de rotaţie, paralel cu difuziunea simplă de translaţie (v. Cap. III), probabilitatea ciocnirii lor este mai mare decît a particulelor izometrice.

Calculînd raza sferei de protecţie R_p din timpul de coagulare măsurat experimental s-a constatat că, la începutul coagulării solilor de particule anizometrice (cum sînt solii de V_2O_5), R_p este de circa 40 ori mai mare decît raza unui sol cu particule izometrice echivalente (G. W i e g n e r şi C. M a r s h a l l, 1922). Cu timpul, aceste discrepanţe scad, deoarece prin coagulare particulele mai mari capătă, treptat, o structură secundară simetrică (izometrică), particulele mai mari din orice sol fiind totdeauna cele mai stabile.

§ 10. COAGULAREA LENTĂ ŞI STABILITATEA SOLILOR LIOFOBI

a. **Stabilitatea fără adaosuri.** Deoarece stabilitatea sistemelor coloide nu este realizată niciodată în mod absolut, din cauza instabilităţii termodinamice, ea este în realitate o coagulare lentă cu o viteză de coagulare sau de „îmbătrînire" din ce în ce mai mică.

Pentru a realiza această stabilitate este de ajuns să se cunoască factorii fizico-chimici care determină coagularea lentă şi să se acţioneze apoi în sens invers (negativ) asupra acestor factori.

Cei mai importanţi factori asupra cărora se poate acţiona spre a se mări stabilitatea sînt, deci, *factorii de frînare a coagulării* sau îmbătrînirii:

— *concentraţia* (solubilitatea) dispersoidului;
— *caracteristicile particulelor* (mărimea, forma, polidispersarea, masa);
— *energia liberă şi potenţialul superficial*;
— *caracteristicile mediului* (viscozitatea, densitatea, constanta dielectrică).

Deosebirile foarte mari dintre viteza coagulării rapide şi aceea a coagulării lente se observă la transformarea acestei coagulări în coagularea ortocinetică sub acţiunea, de exemplu, a unui gradient de curgere (dv/dx), sau a unui electrolit străin.

În primul caz, calculînd probabilitatea ciocnirilor $\mathfrak{Q}$ dintre particulele unui sol în repaus:

$$\mathfrak{Q} = 4\pi D n_0 n_i$$

şi sub acţiunea unui gradient de curgere:

$$\mathfrak{Q}' = \frac{4}{3} n_0 R_p^3 \frac{dv}{dx},$$

Smoluchowski (1917) şi mai tîrziu Tuorilla (1927) au arătat influenţa enormă pe care o are raza sferei de protecţie R_p asupra coagulării solilor în mişcare (în care probabilitatea ciocnirilor creşte, cum se vede din ultima relaţie, cu puterea *a treia* a razei R_p), faţă de coagularea solilor în repaus.

O influenţă tot atît de mare asupra vitezei de coagulare are de asemenea şi adaosul de electroliţi.

Timpul specific de coagulare al unui sol de seleniu, de exemplu, cu un număr de particule $n_0 = 33{,}5 \cdot 10^3/\text{cm}^3$ variază (după determinări efectuate de Kruyt şi van Arkel 1920) cu concentraţia KCl adăugat, astfel:

c_{KCl}, g/l	20	30	40	50	60	65	80	100	180
τ, s	10^7	$6 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^3$	360	19,5	20,3	$20{,}7 = \tau_r$

Limita constantă la care ajunge viteza de coagulare (τ_r) este caracteristică fazei finale a coagulării (coagularea rapidă). Ea se datoreşte faptului că, după ce şi ultima particulă aflată iniţial în sol a coagulat, particulele rămase coagulează mai departe în aceleaşi condiţii (τ = constant), independent de cantitatea de electrolit care se mai adaugă ulterior.

Considerînd acest caz limită a coagulării — coagularea rapidă, — ca un fenomen principal, coagularea lentă se va putea trata, în consecinţă, ca un caz particular de coagulare frînată, în care numărul ciocnirilor eficace nu mai este decît o fracţiune α din numărul total de ciocniri, cinetic posibile.

Multiplicînd constanta de viteză K cu acest „factor de frînare" α, Smoluchowski a stabilit şi pentru timpul specific al coagulării lente, frînate τ^*, în locul relaţiei (VIII.15), relaţia următoare:

$$\tau^* = \frac{1}{4\pi D R_p n_0 \alpha}. \qquad \text{(VIII.20)}$$

Factorul α fiind totdeauna mai mic decît unitatea, transformarea de mai sus este în acelaşi timp echivalentă cu aplicarea unei valori diferite de zero a energiei de activare E_a (pag. 375), adică $E_a \neq 0$.

Studiul coagulării lente şi al stabilităţii se poate reduce astfel la calculul acestei energii sau al barierei de potenţial respective. Cu cît înălţimea acestei bariere este mai mare ($E_a > 0$), cu atît stabilitatea şi timpul de coagulare sînt mai mari.

Asupra modului cum se formează, sau cum se poate schimba, această barieră de potenţial a coagulării care asigură stabilitatea solilor s-au emis pînă acum trei teorii mai importante:

— *teoria chimică* şi a *adsorbţiei chimice* (de schimb);
— *teoria electrochimică* (stratul dublu electric);
— *teoria fizică a interacţiunilor* dintre particule.

Teoria chimică şi a adsorbţiei chimice de schimb a fost emisă prima dată de D u c l a u x, fiind continuată apoi şi completată de P a u l i, L o t t e r m o s e r şi L a n g m u i r. Conform acestei teorii, stabilitatea depinde de compoziţia şi de reacţiile chimice superficiale care au loc în sistem, criteriile după care se apreciază stabilitatea în această teorie fiind: pragul de coagulare şi gradul de ocupare (adsorbţie) al suprafeţei particulelor.

Dacă se notează de exemplu cu s suprafaţa dată, cu x suprafaţa ocupată de o anumită combinaţie de suprafaţă şi cu c concentraţia substanţei stabilizatoare (cu care s-a format combinaţia) se obţine, conform legii acţiunii maselor (v. cap. VII):

$$x = \frac{Kcs}{1 + Kc} \qquad \text{(VIII.7)}$$

sau *ecuaţia lui Langmuir a combinaţiilor de adsorbţie*. Din această relaţie se deduc imediat două concluzii importante (S. M. L i p a t o v):

— stabilitatea este nulă dacă gradul de ocupare al suprafeţei (x/s) este nul şi

— stabilitatea maximă este atinsă pentru $\frac{x}{s} = 1$ $(c \to \infty)$.

În continuare se prezintă, după Duclaux, variaţia pragului de coagulare a solilor de oxid feric, stabilizaţi cu diferite cantităţi de $FeCl_3$:

$[(Fe_2O_3)_{400} \cdot FeCl_3]$,	$[(Fe_2O_3)_{150} \cdot FeCl_3]$,	$[(Fe_2O_3)_{90} \cdot FeCl_3$.
0,001	0,005	0,01

$[(Fe_2O_3)_{45} \cdot FeCl_3]$.	$[(Fe_2O_3)_{35} \cdot FeCl_3]$
0,05	0,3

Avantajele şi dezavantajele acestei teorii au fost arătate la studiul general al coagulării, în paragraful precedent.

Teoria electrochimică a stabilităţii are la bază formarea stratului dublu electric şi acţiunea potenţialului electrocinetic corespunzător acestui strat (v. Cap. V şi §§ 7—8 anterioare). Influenţa stratului dublu electric asupra stabilităţii a fost studiată în mod deosebit de H a r d y, B r e d i g, Z s i g m o n d y şi P e r r i n, care au arătat prima dată relaţiile dintre energia superficială şi cîmpul electric superficial (v. Cap. V, §1).

Proprietatea pe care o are cîmpul electric superficial de a micşora energia liberă (tensiunea) superficială poate fi uneori atît de intensă[1]), încît să depăşească valoarea pozitivă a acestei energii. Astfel de sisteme cu o energie superficială totală *negativă* au în mod firesc cea mai mare stabilitate la agregare (stabilitate agregativă după Peskov; v. § 8. Particulele coloidale care s-au unit, eventual, prin coagulare se disociază în mod spontan atunci cînd au o energie superficială negativă. Dimpotrivă, particulele care posedă o mare energie superficială pozitivă au tendinţa de a se agrega, prin coagulare. Mărimea σ_r sau $\Delta\sigma$, definită în Cap. V, [relaţiile (V.1) — (V.4) se poate considera ca o măsură a stabilităţii agregative. Cînd $\sigma_r > 0$, ceea ce se întîmplă îndeosebi la particulele mai mari, sistemul este stabil şi invers. Energia electrică superficială (σ_{el}) are, în general, valoarea (S.M. Lipatov):

$$\sigma_{el} = 2\pi\varepsilon_s^2 \frac{rd}{\varepsilon(r+d)} \qquad \text{(VIII.21)}$$

şi se reduce la particulele foarte mari ($r \gg d$) la valoarea:

$$\sigma_{el} = 2\,\pi\varepsilon_s^2 \frac{d}{\varepsilon},$$

care în condiţii date depinde numai de grosimea stratului dublu electric (ε_s — densitatea electrică superficială, ε — permitivitatea dielectrică şi d — distanţa dintre particule).

Se va observa însă că relaţia (VIII. 21) este valabilă numai dacă numărul total de sarcini al unei particule rămîne acelaşi (Q = const), indiferent de mărimea particulelor. De cele mai multe ori, însă, nu sarcina totală a particulelor ci *densitatea electrică* ε_s rămîne constantă şi atunci este uşor de demonstrat că energia electrică nu mai acţionează în sens invers, ci în acelaşi sens cu energia superficială, fiind *pozitivă* ca şi acesta.

Acest fapt poate fi verificat imediat dacă se ţine seamă de relaţiile care există între energia superficială, presiunea capilară şi energia liberă termodinamică E.

Fie conform relaţiilor (II.17) din Anexă şi (VI.6):

$$p = \frac{dE}{dV} = \frac{2\sigma}{r}.$$

Diferenţiind relaţia (VIII.21)[2]) şi observînd că:

$$\frac{dE}{dV} = \frac{dE}{dr}\cdot\frac{dr}{dV} = \frac{dE}{dr}\cdot\frac{1}{4\pi r^2}$$

se obţine în final:

a) pentru $Q = 4\pi r^2\varepsilon_s = \text{const}\ldots \quad p_{el} = -\dfrac{Q^2(2rd+d^2)}{8\pi\varepsilon r^4(r+d)^2}$

[1]) Ca urmare a acţiunii unui cîmp de forţe exterior.

[2]) La relaţia (VIII.21) se ajunge conform relaţiilor cunoscute din electrostatică (v. Cap. V) dintre potenţialul ψ şi sarcina Q:

$$\sigma_{el} = \int_0^Q \psi\cdot dQ \quad \text{cu} \quad \psi = \frac{Q}{\varepsilon r} - \frac{Q}{\varepsilon(r+d)} = \frac{Qd}{\varepsilon r(r+d)}.$$

b) pentru $\varepsilon_s = \text{const}.....$ $p'_{el} = \frac{2\pi\varepsilon_s^2 d}{\varepsilon} \cdot \frac{(2r+3d)}{(r+d)^2}$

sau pentru $r \gg d$:

$$p_{el} = -\frac{Q^2 d}{4\pi\varepsilon r^5} \quad \text{şi} \quad p'_{el} = \frac{Q^2 d}{4\pi\varepsilon r^5} \qquad \text{(VIII.22)}$$

ceea ce era de demonstrat.

Acţiunea electrostatică nu poate explica deci variaţia stabilităţii particulelor coloide tocmai în cazul cel mai probabil în realitate, şi anume atunci cînd densitatea electrică superficială ε_s este constantă.

Dar chiar în cazul, mai puţin probabil, în care s-ar considera sarcina totală a particulelor constantă ($Q = \text{const}$), influenţele factorului electric din relaţiile (V.1)—(V.4) sînt de obicei prea mici în comparaţie cu energiile superficiale obişnuite, pentru a influenţa într-o măsură apreciabilă stabilitatea, conform prevederilor teoriei electrostatice arătate la început.

Dacă se calculează p_{el} în cazul solilor apoşi obişnuiţi, se obţin pentru această mărime valori cuprinse între 10^3 şi 10^4 dyn/cm^2, în timp ce presiunea capilară simplă p_c are în aceleaşi condiţii valori între 10^6 şi 10^7 dyn/cm^2 (A l e x a n d e r şi J o h n s o n).

Stabilitatea se poate explica riguros matematic numai dacă se ţine seamă, în acelaşi timp, atît de forţele electrice (de respingere), cît şi de forţele cinetice moleculare (van der Waals) de atracţie, ca în teoria modernă a interacţiunii dintre particule.

Teoria fizică a interacţiunii a fost propusă pentru prima dată într-o formă aproximativă de H. H a m a k e r (1936), fiind dezvoltată ulterior sub o formă riguros matematică de V e r w e y, O v e r b e c k şi în special, de B. V. D e r e a g h i n (1940).

Particulele coloide aflate la o distanţă mai mare una de alta se găsesc numai sub acţiunea forţelor de respingere electrostatică dintre straturile difuze corespunzătoare care posedă sarcini de acelaşi semn.

Ionii acestor straturi duble difuze sînt distribuiţi conform teoriei lui O. S t e r n (1924; v. şi Cap. V) în două părţi: 1) o parte legată de stratul fix al lui Helmholz (ionii care sînt atraşi de ionii de semn contrar ai armăturii exterioare a stratului fix) în jurul căruia contraionii formează un al doilea strat mai rar (poros), dar tot fix ca şi stratul Helmholz şi 2) o a doua parte formată din ionii (contraioni) care continuă să rămînă în exterior sub forma stratului difuz Gouy.

Ca urmare a acestei structuri, potenţialul stratului dublu prezintă o inflexiune (discontinuitate) într-o zonă intermediară de alunecare, potenţialul electrocinetic ζ fiind de fapt numai un potenţial al stratului exterior, mobil de-a lungul stratului de alunecare respectiv.

Două particule, cu o energie cinetică suficient de mare pentru a învinge acţiunea de respingere reciprocă a straturilor difuze externe, îşi intersectează aceste straturi şi încep să se atragă atunci cînd pătrund în zona stratului dublu de semn contrar Stern. Totodată încep să se manifeste şi forţele de atracţie moleculare van der Waals-London, astfel încît potenţialul de interacţiune total V al oricărui sol este întotdeauna o sumă de două potenţiale diferite:

$$V = V_r + V_a \qquad \text{(VIII.23)}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde V_r și V_a reprezintă respectiv potențialul de respingere (electrostatic) și potențialul de atracție (van der Waals-London).

Reprezentînd grafic variația sumei celor două potențiale se obține o curbă de variație analogă curbei van der Waals (v. Anexa I și fig. VIII.29), care trece printr-un maxim la o distanță x egală tocmai cu grosimea stratului difuz ($x = 1/\chi$).

Ca urmare a acestei variații, B. V. Dereaghin consideră și o forță de respingere mecanică între cele două particule, și anume presiunea de despicare, care asigură stabilitatea particulelor pînă la distanța $1/\chi$.

Repulsia electrostatică variază, ca și potențialul stratului difuz, conform relației (V.8), fiind cu atît mai mare cu cît grosimea acestui strat ($1/\chi$) este mai mare.

Cînd o particulă pătrunde, deci, în zona stratului difuz al altei particule (și reciproc), acțiunea de respingere scade cu atît mai mult, cu cît concentrația și tăria ionică a solului respectiv sînt [conform relațiilor (IV.10) și (IV.11) din Anexă, a grosimii stratului difuz $1/\chi$] mai mari (fig. VIII.28).

La concentrații și tării ionice mari, stratul difuz al particulelor se reduce deci foarte mult, sau suferă o „comprimare", pînă cînd respingerea se transformă în atracție și particulele se reunesc (coagulează).

În fig. VIII.29, *a* se reprezintă două particule aflate în soli cu concentrații de electrolit diferite, una mai mică (*1*) și alta mai mare (*2*), și în fig. VIII.29, *b* se

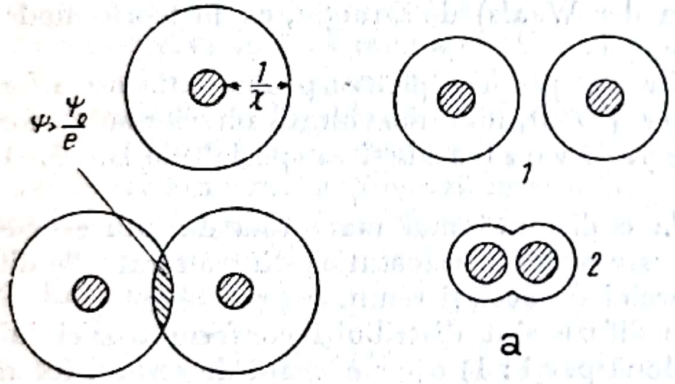


Fig. VIII.28. Intersecția straturilor difuze și variația potențialului total de interacțiune cu distanța dintre particule, în raport cu distanța $1/\chi$ (v. și fig. VIII.27).

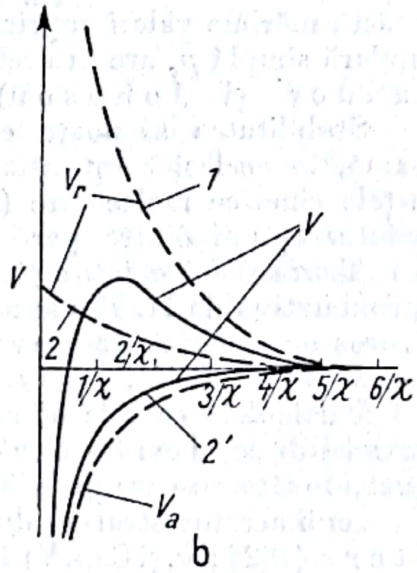


Fig. VIII.29. Interacțiunea dintre particulele coloide: *a* — variația grosimii stratului difuz și *b* — variația potențialului de interacțiune V cu distanța $1/\chi$, la diferite concentrații de electrolit (după calculele aproximative ale lui Overbeck, considerînd straturile difuze plane).

reprezintă variația potențialului total de interacțiune ($V = V_a + V_r$) cu distanța, la concentrații de electrolit foarte diferite ($c = 10^{-5} \ldots 10^{7,5}$); curba *2'* reprezintă cazul (*2*) cînd tot potențialul de interacțiune se transformă în potențial de atracție și solul suferă coagularea rapidă.

Pentru a calcula forțele de respingere a particulelor sferice, cu o precizie mai mare, Dereaghin calculează respingerea dintre două inele de grosime infinit mică, de pe sferele respective, și obține prin integrare următoarea relație a potențialului de respingere dintre două straturi duble *sferice:*

$$V_r = \frac{\varepsilon r \cdot \psi_0^2}{2} \ln (1 + e^{-\chi x}) \qquad \text{(VIII.24)}$$

unde x este distanţa dintre particulele de rază r, ψ_0 potenţialul la distanţa $x = 0$ şi χ este dat de relaţia (IV.10) din Anexă.

Pentru forţele de atracţie, care duc la coagulare, Dereaghin calculează viteza de difuziune (dn/dt) a particulelor în cîmpul de forţe de potenţial V_x al stratului difuz respectiv obţinînd relaţia:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{8\pi\varepsilon n^2}{\alpha} \qquad \text{(VIII.25)}$$

unde α este factorul de frînare al coagulării lente (v. şi pag. 380)[1]:

$$\alpha = 2\int_2^{\infty} e^{V/kT}\frac{da}{a^2}$$

în care s-a luat:

$$a = x/r.$$

Calculele după relaţiile (VIII.24) şi (VIII.25) fiind dificile se fac diferite aproximaţii.

Astfel, pentru factorul de frînare α se obţine (H. Reerink, după Kruyt):

$$\alpha = K \cdot \frac{1}{2\,r\chi}\, e^{-V_{max}/kT}$$

unde V_{max} reprezintă maximul funcţiei $e^{V/kT} \cdot \frac{1}{a^2}$.

Din ultima relaţie se deduce, comparînd cu relaţia (VIII.19) (viteza de coagulare), următoarea relaţie a constantei de viteză a coagulării (K):

$$K = 8\pi D r \chi e^{-V_{max}/kT}$$

din care rezultă că V_{max} nu este altceva decît energia de activare a interacţiunii particulelor sau a coagulării, şi factorul preexponenţial $8\pi D r \chi$ este constanta de acţiune a aceluiaşi proces.

Exprimînd sub o formă aproximativă potenţialul de respingere V_r şi potenţialul de atracţie V_a, se află de asemenea şi potenţialul de interacţiune total, adică

$$V = \frac{64\,ckT}{\chi}\gamma^2 e^{-2\chi x} - \frac{A_L}{48\pi x^2}, \qquad \text{(VIII.26)}$$

în care s-a notat cu c — concentraţia ionului coagulant şi cu

$$\gamma = \frac{\exp(z\,e\,\psi_0/kT) - 1}{\exp(z\,e\,\psi_0/kT) + 1},$$

iar $A_L = \frac{3}{4}\pi^2 c^2 \alpha^2 h\nu$ (constanta de atracţie van de Waals-London).

Din ultima relaţie (VIII.26), valabilă pentru potenţiale de respingere mici, se obţine din condiţia de maxim $(dV/dx = 0)$ pentru $V = 0$, concentraţia de coagulare (pragul de coagulare) cu ion de sarcină z, în soluţie apoasă ($\varepsilon = 80$; $T = 25$ °C):

$$c \approx \frac{2^{11}\cdot 3^2}{e^6\pi\exp(4)}\frac{\varepsilon^3(kT)^5\gamma^4}{A_L^2 z^6} = 8\cdot 10^{-22}\cdot\frac{\gamma^4}{A_L^2 z^6}. \qquad \text{(VIII.27)}$$

Întrucît, dacă ψ_0 este suficient de mare, $\gamma \approx 1$, pragurile de coagulare ale ionilor mono-, bi- şi trivalenţi se vor găsi în raportul $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6$ sau $100 : 1{,}6 : 0{,}13$ conform regulei valenţei (§ 8).

[1]) Limita inferioară 2 a integralei corespunde distanţei minime ($x = 2r$) a particulelor, pentru care $a = 2r/r = 2$.

Dereaghin şi Landau au propus, de asemenea, pe baza teoriei de mai sus, şi o mărime caracteristică (m) a stabilităţii (după Lipatov) :

$$m = \frac{1}{c\,N_-} = K\,f\left(\frac{z_2}{z_1}\right)\frac{A_L^2 e^6 z^6}{\varepsilon^3 (kT)^5} \qquad \text{(VIII.28)}$$

unde K este constantă, $f(z_2/z_1)$ este o funcţie de asimetrie a valenţei celor doi ioni z_1 şi z_2, iar N_- este numărul anionilor din molecula electrolitului.

Deosebit de aceste verificări cantitative, teoria lui Dereaghin arată, aşadar, cum s-a prevăzut mai demult, că stabilitatea solilor nu depinde numai de potenţialul ζ al particulelor, ci şi de concentraţia şi natura electroliţilor adăugaţi.

Deşi această teorie a fost verificată pe un larg interval de concentraţii, ea duce la unele abateri, în special la concentraţii foarte mari, din cauza neglijării adsorbţiei de schimb în stratul Stern şi a hidratării (Stauff).

b. **Stabilitatea solilor liofobi în prezenţa protectorilor.** Stabilizarea solilor liofobi cu diferiţi agenţi de stabilizare sau „protectori" coloidali, amintită şi la § 3 b la prepararea solilor, poate fi de trei tipuri, după felul stabilizatorului :

— *stabilizarea prin încărcarea electrică* sau legarea particulelor coloide de particule încărcate mai mici : ioni, dipoli etc. (fig. VIII.30, *a*);

— *stabilizarea prin legarea de particule mai mari* [macromolecule şi alte particule coloide (fig. VIII.30, *b*)];

— *stabilizarea cu agenţii tensioactivi* sau *coloizi* de *asociaţie* (fig. VIII.30, *c*).

Primul caz (stabilizarea cu electroliţi micromoleculari) s-a tratat mai înainte, iar ultimul bazîndu-se pe un mecanism diferit, se va trata în Cap. X (Coloizii de asociaţie). În acest paragraf se va discuta numai al doilea caz de mai sus, stabilizarea cu particule mai mari (macromolecule, coloizi) sau cu coloizi de protecţie propriu-zişi.

După cum se arată şi în fig. VIII.30, mecanismul stabilizării cu coloizi de protecţie constă în transmiterea stratului dublu sau a liosferei coloidului de protecţie, particulelor liofobe ale coloidului protejat. Uneori, particulele coloidului de protecţie fiind mult mai mari decît particulele coloidului protejat, acestea se alipesc de particulele protectorului ca în fig. VIII.30, *b*. Un caz cunoscut al acestui tip de protecţie este cazul solilor de Au protejaţi cu $Sn(OH)_4$ (purpura lui Cassius), cu β-gluten, sau cu „virusul mozaicului tutunului."

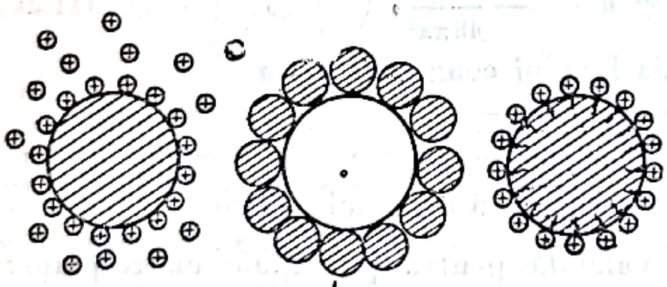


Fig. VIII.30. Cele trei tipuri de stabilizare cu agenţi de stabilizare sau cu protectori, a particulelor coloide liofobe (cercurile haşurate).

Alipirea particulelor „protejate" la macromoleculele „protectorului" este dovedită şi de faptul că adaosurile protectoare sînt întotdeauna în cantităţi foarte mici.

Cantitatea de adaos protector corespunde de cele mai multe ori exact unui strat monomolecular (L. Chang şi H. Williams, 1951).

Prin electroforeză, coloizii protejaţi se comportă totdeauna ca şi coloidul de protecţie, dirijîndu-se spre electrodul de sens contrar sarcinii acestuia (H. A. Abrason, 1942).

Acţiunea protectorilor se exprimă empiric printr-o mărime propusă prima dată de Zsigmondy şi denumită *indice* sau *cifră de aur.*

Cifra de aur este cantitatea de protector (în miligrame) care trebuie adăugată la 10 cm^3 sol de aur (preparat după Zsigmondy) conţinînd o cantitate de aur de 0,05—0,06 g/l, pentru a împiedica coagularea rapidă a solului respectiv în prezenţa a 1 ml soluţie NaCl 10%.

Coagularea solului de aur se constată prin schimbarea în albastru a culorii solului respectiv, în faza în care coagularea propriu-zisă (flocularea) este invizibilă.

S-au propus indici asemănători şi cu soli de coloranţi: roşu de Congo, albastru de Berlin, oxidul feric etc. În tabela VIII.7 se prezintă cifrele de aur ale unor protectori, comparativ cu alte cifre.

TABELA VIII.7

Cifrele de aur ale unor protectori mai cunoscuţi şi alte cifre asemănătoare (inversarea ordinii de activitate la celelalte cifre este datorită schimbării afinităţii faţă de coloidul respectiv)

Substanţa	Cifra de						
	Au	Ag	C	Fe_2O_3	$[K_4Fe(CN)_6]$	S	As_2S_3
Gelatină	0,002	0,007	0,03	1	0,010	0,0425	15
Gumă arabică	0,1	0,25	0,3	5	1	0,005	4
Ovalbumină	0,5	0,3	0,1	3	5	0,005	20
Dextrină	4,0	20	4	4	50	0,025	20
Săpun de Na	1	1		25	0,4	0,006	25
Stearat de Na	2	3		23	0,25	0,25	
Saponină	23	7		23	0,5	0,003	1
Colat de Na	25	8	7		20	0,5	10

În tabela alăturată se prezintă cifrele de aur ale unor clase de protectori mai cunoscuţi. În această tabelă se observă că cea mai mare capacitate protectoare o au proteinele, după care urmează în ordinea de mai jos celelalte substanţe protectoare:

Protectorul	Proteine	Polizaharide naturale	Săpunuri detergente	Polimeri sintetici	Dextrine, săpunuri, amidon
Cifra de aur	10^{-3} — 10^{-4}	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-1} — 10^{-2}

Se observă că nu este necesar ca protectorul să fie un produs macromolecular. Chiar în cazul proteinelor, unele produse de degradare a acestora, cum sînt acidul lisalbinic şi protalbinic (v. § 3), cu $\overline{M} < 1\,000$ sînt protectori.

Polivinil-pirolidona, un polimer înalt, sintetic, utilizat ca protector în ultimul timp, este cu atît mai activă cu cît are o masă moleculară mai mică (B. Jirgensons, 1951).

Dacă în locul solului de aur al lui Zsigmondy (stabilizat cu K_2CO_3) se utilizează un sol preparat în aceleaşi condiţii dar slab acidulat (3,8 ml HCl 0,1 n/100 ml sol Au), se obţine o virare a culorii solului şi în absenţa NaCl numai cu substanţe organice bazice sau amfotere conţinînd *azot* (gelatină, hemoglobin", fucsină etc.).

Pe această bază, Zsigmondy a propus să se caracterizeze aceste substanţe printr-un indice asemănător cifrei de Au, denumit *indicele de virare.*

Indicele de virare Zsigmondy este, în general, mult mai mic decît indicele de aur şi nu se constată decît la substanţele cu azot, fiind datorit foarte probabil unei sensibilizări a solilor de aur cu cantităţi foarte mici din substanţele respective (A. Kuhn) după cum se arată schematic şi în fig. VIII.31, *a*.

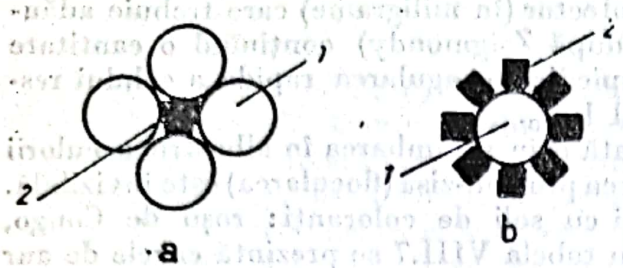


Fig. VIII.31. Acţiunea de protejare (*a*) şi acţiunea inversă de sensibilizare (*b*) a produşilor macromoleculari:
1 — protectorul coloidal; *2* — coloidul protejat.

Prin legarea particulelor coloide de diferite substanţe stabilizatoare se frînează şi îmbătrînirea, electroliţii fiind opriţi de a mai trece prin filmul format de protector pe suprafaţa particulelor protejate. Astfel se stabilizează în mod aproape nelimitat solii de $BaSO_4$ cu cazeină, solii halogenurilor de Ag cu coloranţi, cum este violetul substantiv etc. Solii de Pt protejaţi cu gelatină îşi reduc, prin stabilizare, chiar şi capacitatea lor catalitică.

BIBLIOGRAFIE

Alexander, A. E., Johnson P., *Colloid Science.* Oxford. Clarendon Press, 1950.
Alexander, J., *Colloid Chemistry.* Vol. V, VII, New York, Reinhold, 1950.
Biquard P., *Les Ultrasons.* Paris, Presses Universit., 1958.
Buzagh, A., *Kolloidik*, Dresda—Leipzig, Steinkopff, 1936.
Dereaghin, B. V. Disc. Faraday, Soc., **18**, 1954, p. 24.
Dumanski, V. *Coloizii* (trad. din limba rusă) Bucureşti, Editura de Stat, 1948.
Edelmann, A., *Lehrb, der Kolloidchemie*, Vol. 1. Berlin, Verlag Wiss, 1962.
Fischer, E., *Colloidal Dispersions.* New York, J. Willey, 1953.
Freundlich, H., *Kapillarchemie*, Vol. 2, Leipzig, Verlag Akad. 1932.
Grimm, H., *Silikattechnik*, 1957, p. 111.
Johnes, W., Z. ph. chem., **152**, 1928, p. 133, 147, 188.
Kaişev, R., Stranski I. N., Z. Phys. Chem., B, **26** (1934, 317; A. **170**, 295 (1934).
Kruyt, H. R., *Colloid Science.* 2 vol., New York-Amsterdam, Elsevier, 1960.
Kuhn, A., *Kolloidchemisches Taschenbuch.* Ed. 5, Leipzig, Ak. Ges. Geest u. Portig, 1960.
Kudriavţev, B. B., *Anw. von Ultraschallverfahren bei phys. chem. Untersuchung.* Berlin, Verlag Wissensch. 1955.
Kudriavţev, B. B., *Experienţe simple cu ultrasunetele* (trad. din limba rusă). Bucureşti Editura tehnică, 1956.
Landsberg, R., *Ergebnisse der Kosm. Physik.* III. 155, Leipzig, Verl. Ak. G., 1938.
Liesegang R., *Kolloidchemische Technologie*, Ed. 8 Dresda, Verlag Steinkopff, 1932.
Lipatov, S. M., *Physikalische Chemie der Kolloide.* Berlin, Akad. Verlag, 1953.
Lottermoser, A., Kalauch, C. *Kurz. Einf. in die Kolloidchemie.* Ed. 3. Dresda, Steinkopff, 1954.
Manegold, E. *Allgem. und angew. Kolloidkunde.* 2 vol. Heidelberg, 1956/1958.
Mysels, A. *Introduction to Colloid chem.* Londra, Interscience, 1959.
Ostwald, Wo. *Kl. Praktikum der Kolloidchemie* Dresden, Verlag Steinkopff, 1943.
Песков, Н. П.. Александрова-Преис. *Курс коллоидой химии.* Москва, Госхимиздат. 1948.
Рехбиндер, П. А. *Физикохимическая механика.* Москва, Изд. Знание, 1958.
Richardson, E. G. *Ultrasonic Physics.* New York, Elsevier, 1952.
Ruţkov, A. P. *Chimie Coloidală* (trad. din l. rusă) Bucureşti, Editura tehnică 1960.
Semenov, N., Salnikova, A., Z. physik., **38**, p. 738. 1926,
Stauff, J. *Kolloidchemie*, Berlin, Springer Verlag, 1960.
Thiele, H. Koll. Z. **111**, (1948 73; **116**, (1950) p. 1.
Treadwell, F. P. *Kurz. Lehrb. Analyt. Chemie.* Ed. 15, Leipzig, Verlag Deuticke, 1935.
Tilenschi, S. *Contribuţii la cinetica gelatinizării acidului silicic.* Comunicare la Congresul republican de chimie, Iasi, 1964.
Volmer, M., Adhikari, Z. phys. chem., **119** (1926), p. 46.

Capitolul IX

SOLUȚII DE POLIMERI ȘI SOLII LIOFILI

Solii liofili reprezintă cea de-a doua clasă importantă de sisteme studiate în chimia coloidală.

Legătura (interacțiunea) dintre particulele dispersate ale acestor soli și mediul respectiv, care era asigurată la solii liofobi numai prin prezența unor substanțe străine sau fenomene secundare, este asigurată la solii liofili de însăși substanța dispersată.

Coloizii liofili se subîmpart la rîndul lor, după natura substanțelor dispersate în mai multe categorii, dintre care două sînt cele mai importante :

— *coloizi macromoleculari* care se studiază în acest capitol și

— *coloizi de asociație* (v. Cap. X).

Coloizi macromoleculari sînt substanțe coloide, în sensul prevăzut inițial de Graham. Ei reprezintă, deci, cum se vede, numai o singură clasă de coloizi fiind numiți și *coloizi monofazici.*

În continuare se va insista mai mult asupra coloizilor macromoleculari anorganici, mai puțin cunoscuți, și asupra proprietăților specifice coloidale ale acestor produse : schimbările de stare, structurarea și destructurarea, învechirea sau maturizarea etc.

Descrierea amănunțită a compușilor macromoleculari face astăzi obiectul unei noi discipline, „Chimia compușilor macromoleculari" și nu poate fi expusă, nici măcar succint, în această lucrare.

§ 1. CARACTERISTICI GENERALE. CLASIFICAREA COLOIZILOR MACROMOLECULARI LIOFILI

Proprietățile coloidale ale compușilor macromoleculari au fost observate prima dată la solii liofili.

Soluțiile compușilor macromoleculari, pe lîngă o serie de asemănări cu ceilalți soli : difuziune, mișcare browniană, efect Tyndall etc., prezintă și deosebiri importante față de toate celelalte clase de coloizi.

Soluțiile de produși macromoleculari fiind formate din particule moleculare, deși foarte mari în raport cu moleculele obișnuite (micromoleculele), posedă o stabilitate, chiar termodinamică mult mai mare, datorită în special creșterii entropiei de formare a macromoleculelor din micromoleculele respective.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, soluțiile de compuși macromoleculari se pot obține în concentrații oricît de mari, care nu se pot atinge la solii liofobi decît în mod excepțional (v. Cap. VIII) și se formează în mod spontan printr-un proces de dispersare analog dizolvării.

Deși pot fi separate prin dializă ca toți solii, aceste soluții se pot supune la o dializă oricît de prelungită fără a se descompune, cum se descompun, de exemplu, solii liofobi, din cauza instabilității.

Ele sînt din aceleași cauze indiferente, de exemplu, la adăugarea cantităților mici de adaosuri (electroliți etc.) și mult mai stabile la variații de temperatură.

Prin uscare, solii liofili în care nu s-au produs modificări chimice (denaturări) își mențin capacitatea de dizolvare fiind, cum se spune, „reversibile la evaporare". Prin adăugarea unor cantități mai mari de substanțe străine (de obicei electroliți) sau prin variații mari de temperatură, solii liofili se descompun și ei; coagularea acestor soli prezintă, însă, de cele mai multe ori, un aspect diferit, avînd loc în masă, prin formarea de geluri (gelificare) sau sub formă de doi soli diferiți *(coacervare, demixtiune)*.

Difuziunea luminii (efectul Tyndall) în solii liofili este mai slabă, la aceeași concentrație, decît la solii liofobi, iar migrarea electroforetică poate să dispară complet la anumiți soli de produși macromoleculari neutri, nepolari.

În schimb, mișcarea browniană și difuziunea termică au loc tot atît de intens ca și în solii liofobi, iar activitatea capilară (coborîrea tensiunii superficiale), presiunea osmotică și viscozitatea pot dobîndi valori mult mai mari, caracteristice unor anumite soluții de macromolecule.

a. Structura și clasificarea generală a produșilor macromoleculari. Teoriile structurii. Concepția actuală despre structura compușilor macromoleculari este rezultatul unor îndelungate cercetări și studii efectuate, în special, asupra soluțiilor acestor compuși.

Se deosebesc, de obicei, trei perioade în evoluția teoriilor asupra structurii compușilor macromoleculari. În prima perioadă (pînă în jurul anului 1920) solii liofili se considerau formați, ca și solii liofobi, din particule foarte mari, sau micele, alcătuite din mai multe molecule solubile, asociate între ele prin legături van der Waals (forțe de coeziune) foarte slabe, ca și agregatele stărilor condensate. Singura deosebire dintre aceste particule și particulele solilor liofobi prevăzută de teoria micelară sau a dispersării (Mc Bain, H. Mark ș. a.) era *solubilitatea* și *reversibilitatea*, evidente de altfel la toate aceste sisteme (H. Kruyt).

Teoria micelară a fost sprijinită cîtva timp și de unele date experimentale, roentgenografice și crioscopice, obținute la celuloză și cauciuc (H. Mark, K. Mayer, K. Hess), care confirmau, în aparență, o teorie mai veche asupra structurii micelare-cristaline a lui C. Nägeli (Nägeli și Schwendener, 1877), deși cum s-a dovedit ulterior, datele experimentale respective fuseseră doar greșit interpretate.

Scanned with OKEN Scanner

A doua teorie a structurii compușilor macromoleculari, care se apropie cel mai mult de realitate, este *teoria macromoleculelor* propusă de H. Staudinger (1922).

Prin această teorie, a macromoleculelor rigide, se consideră, pentru prima dată, însești particulele coloide ca unități chimice ale sistemului. Deosebirea esențială dintre această concepție și vechea concepție micelară constă în felul legăturii unităților care compun micelele respective; prin teoria macromoleculelor aceste legături se consideră drept legături chimice principale, propriu-zise, ca în orice compus chimic molecular.

În sprijinul acestei concepții, Staudinger a adus o serie de dovezi experimentale, noi, dintre care cele mai importante pe cale chimică. În tabela IX.1 se remarcă, de exemplu, menținerea gradului de polimerizare la toți produșii esterificați respectivi.

TABELA IX.1

Gradul de polimerizare al diferitelor fracțiuni de alcool polivinilic, înainte și după esterificare

Alcool polivinilic. Soluție în apă		Poliacetat de vinil. Soluție în acetonă	
Fracțiunea (*M*)	Gradul de polimerizare	Fracțiunea (*M*)	Gradul de polimerizare
40 000	910	75 000	870
64 000	1 450	126 000	1 450
77 000	1 750	152 000	1 770

Concepția macromoleculară a lui Staudinger, cu tot aportul ei incontestabil la lămurirea structurii și proprietăților compușilor macromoleculari, nu explică toate comportările acestor produși.

Pentru a explica diferitele comportări ale produșilor macromoleculari, Staudinger propune o clasificare a acestor produși după formă și mărime (v. Cap. II), denumind, de exemplu, coloizii cu particule de formă sferică (izometrică) *sferocoloizi* și ceilalți *coloizi liniari*. Tot astfel, Staudinger împarte coloizii macromoleculari, după mărimea particulelor, în:

— hemicoloizi, cu un grad de polimerizare mai mic de 10^2;

— mezocoloizi, cu un grad de polimerizare cuprins între 10^2 și 10^3;

— eucoloizi, cu un grad de polimerizare mai mare de 10^3.

Concepția macromoleculelor rigide, de formă și mărime dată, reprezintă deci, într-o oarecare măsură, o întoarcere la vechea teorie a substanței coloide a lui Graham, prin care se contestă universalitatea stării coloide — de astă dată numai în legătură cu produșii macromoleculari — în conformitate cu principiul lui Weimarn, discutat în Cap. VIII.

Această lipsă a teoriei inițiale a lui Staudinger, a atras cu sine și unele dificultăți, mai ales în metodica tratării sistemelor macromoleculare, care mai dăinuiesc și astăzi în chimie, deși concepția actuală asupra structurii macromoleculelor evită aceste dificultăți.

Teoria modernă a structurii macromoleculelor, a treia teorie principală, ține seamă de toate posibilitățile de transformare ale acestora considerînd

Scanned with OKEN Scanner

macromoleculele ca unități chimice independente, ca și în concepția lui Staudinger, dar de formă variabilă, flexibile și în necontenită mișcare, printr-o mișcare proprie a unităților cinetice sau a segmentelor din care se compune fiecare macromoleculă.

Polimerii chimici, printre care se încadrează și compușii macromoleculari, pot fi polimeri inferiori și polimeri înalți sau polimeri macromoleculari. Un polimer înalt macromolecular este o substanță cu molecule formate dintr-un mare număr de unități, de puține tipuri chimice, numite *segmentele* polimerului (H. T o m p a).

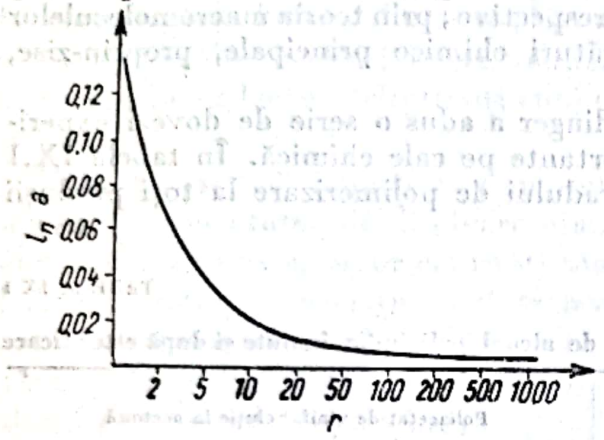


Fig. IX.1. Variația activității (ln *a*) dizolvantului unei soluții atermice de polimer înalt, cu gradul de polimerizare (*r*), la aceeași fracție de volum a solvatului ($V_2 = 0{,}1$) în reprezentare logaritmică.

Segmentele, unitățile cinetice ale unui polimer înalt, pot fi formate din una sau mai multe *verigi* ale monomerilor din care a rezultat polimerul înalt respectiv, numite uneori și *submolecule*.

Din punct de vedere chimic nu există o limită precisă între polimerii inferiori și polimerii macromoleculari. După cum se vede și din fig. IX.1, activitatea chimică (*a*) a unei soluții atermice (printre care se încadrează cei mai mulți soli liofili; v. și Cap. II), variază în mod riguros continuu cu gradul de polimerizare (*r*), fără a prezenta nici un punct de discontinuitate.

O soluție de polistiren cu gradul de polimerizare 17 prezintă toate proprietățile caracteristice soluțiilor de polimeri (Tompa, 1952).

Dacă se ține seama că moleculele acestor produși au aceeași *grosime* (grosimea lanțului) ca și a celor mai simple carbocatene organice (1—2 Å), proprietățile coloidale vor trebui să se manifeste foarte repede, mult înaintea particulelor din care sînt formați solii liofobi. Această comportare este specifică formei *liniare* a particulelor de polimeri a căror lungime atinge dimensiunile particulelor coloide ($\approx$1 mμ) încă de la un număr de 10 atomi de carbon.

Considerînd un sistem monodispers conținînd în total N verigi grupate în z particule (macromolecule) formate din j verigi fiecare (j poate fi, dar nu e necesar, egal cu gradul de polimerizare), se obține relația :

$$N = zj. \qquad \text{(IX.1)}$$

Conform acestei relații sistemul respectiv va fi :

— eterogen pentru $z = 1$;

— omogen pentru $j = 1$;

— coloid pentru $N \gg j$ și $z \gg 1$,

sau analitic

$$dN = jdz + zdj \qquad \text{(IX.2)}$$

sistemul va fi:

— omogen simplu pentru $dj = 0$;
— eterogen simplu pentru $dz = 0$;
— coloid pentru $dz \neq 0$ şi $dj \neq 0$.

Un rol mai important decît gradul de polimerizare îl are *forma* macromoleculelor.

Plecînd de la proprietăţile cunoscute ale modelului tetraedric al lui v a n ' t H o f f - L e B e l (1874), W. K u h n (1934) a introdus pentru prima dată noţiunea de *flexibilitate* a macromoleculelor pe baza *rotaţiei libere* şi *frînate* a atomilor de carbon.

Această capacitate de rotaţie (fig. IX.2, *a*) este o proprietate generală a tuturor atomilor legaţi între ei prin legături simple, fiind datorită simetriei de distribuţie a sarcinilor pe direcţia legăturii respective.

Completînd această teorie, V. A. K a r g i n şi G. L. S l o n i m s k i (1941) au propus un model structural nou, *modelul de segmente* (v. fig. IX. 2, *b*) pe bazele căruia s-au putut calcula statistic toate proprietăţile, îndeosebi mecanice şi dielectrice, ale soluţiilor de polimeri şi ale polimetrilor amorfi.

Modelul structural Kargin-Slonimski este format din segmente definite ca mai sus, articulate între ele după modelul articulaţiilor sferice, mecanice,

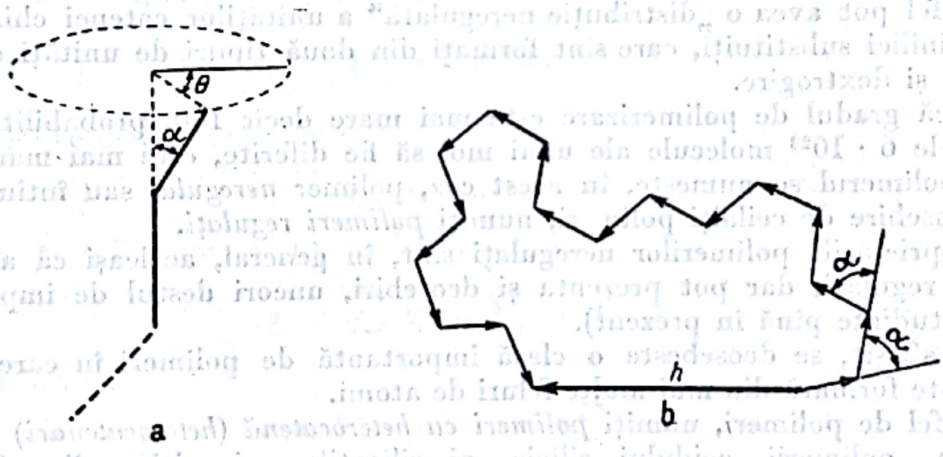


Fig. IX.2. Modelul de segmente al macromoleculelor (*b*) şi o porţiune a modelului arătînd efectul rotaţiei libere şi frînate (*a*):

h — distanţa dintre extremităţile moleculei; α — unghiul de valenţă = 109,5°; θ — unghiul de rotaţie frînată.

cu rotaţie reciprocă, limitată de unghiul de valenţă α, în cazul carbonului de 109,5°, şi împiedicată (frînată) de o barieră de potenţial dată.

Acest model corespunde proprietăţilor reale ale compuşilor macromoleculari şi reprezintă, pînă în prezent, baza cea mai avansată de studiu teoretic a a acestor compuşi.

Scanned with OKEN Scanner

Conform acestui model, macromoleculele au numai anumite dimensiuni medii (fig. IX.3), forma lor cea mai probabilă fiind aceea de *ghem*.

Ghemele macromoleculare pot fi la rîndul lor strînse sub forma de particule *izometrice* (sferoidale) sau *întinse* sub formă de *fibre*.

Fig. IX.3. Ghemul statistic macromolecular și cele patru dimensiuni medii caracteristice :

h — distanța dintre extremitățile moleculei; H_1 — lungimea ghemului; H_2 — lățimea ghemului; *X* — proiecție arbitrară a grosimii.

Macromoleculele se mai deosebesc, de asemenea, și după modul de „concatenare" al atomilor în lanțul respectiv. Ele pot fi, din acest punct de vedere, de patru feluri : *liniare*, *ramificate*, *împîslite* prin anumite legături intermediare (punți) între catene și *tridimensionale* cu toate catenele legate între ele sub forma unui corp unitar macroscopic.

Ultima categorie reprezintă clasa compușilor care se îmbibă cu dizolvanți fără a se dizolva propriu-zis, fiind *insolubili*.

Unii produși naturali, cum este lignina și unele proteine și unii copolimeri, nu au la bază un monomer și o *perioadă de identitate* după exemplul celorlalți compuși macromoleculari, ci formează, ca și polimerii tridimensionali, o clasă aparte de compuși macromoleculari.

La unii polimeri înalți, deși sînt formați din aceleași tipuri de submolecule, succesiunea acestor submolecule în catena respectivă este diferită.

Astfel pot avea o „distribuție neregulată" a unităților catenei chiar polimerii vinilici substituiți, care sînt formați din două tipuri de unități diferite, levogire și dextrogire.

Dacă gradul de polimerizare este mai mare decît 160, probabilitatea ca toate cele $6 \cdot 10^{23}$ molecule ale unui mol să fie diferite, este mai mare decît 0,5 și polimerul se numește, în acest caz, polimer *neregulat* sau întîmplător, spre deosebire de ceilalți polimeri, numiți *polimeri regulați*.

Proprietățile polimerilor neregulați sînt, în general, aceleași ca ale polimerilor regulați, dar pot prezenta și deosebiri, uneori destul de importante (puțin studiate pînă în prezent).

În sfîrșit, se deosebește o clasă importantă de polimeri în care *catena însăși* este formată din mai multe feluri de atomi.

Astfel de polimeri, numiți *polimeri cu heterocatenă* (*heterocatenari*) sînt, de exemplu, polimerii acidului silicic, ai silicaților și alți polimeri înalți anorganici, cel de al doilea element al heterocatenei acestora fiind de obicei oxigenul.

b. Polidispersarea și caracteristicile statistice fundamentale ale macromoleculelor. Mobilitatea cinetică intramoleculară și eterogenitatea chimică, deși imprimă un caracter cu totul deosebit, specific, compușilor macromoleculari, nu au fost studiate suficient pînă în prezent pentru ca să poată explica toate comportările acestor compuși.

Caracterul statistic, cea mai specifică proprietate a compușilor macromoleculari, din care se deduc proprietățile fundamentale ale acestor compuși, se datorește în primul rînd *polidispersării*.

Scanned with OKEN Scanner

Majoritatea compuşilor macromoleculari constituie un amestec de macromolecule de *dimensiuni* şi *masă diferită*, distribuite statistic în cuprinsul soluţiei sau corpului macromolecular.

Polidispersarea compuşilor macromoleculari se poate constata prin toate metodele descrise la studiul sistemelor coloide generale şi este dovedită direct, prin separarea sau fracţionarea în fracţiuni monodisperse a fiecărui produs macromolecular natural sau sintetic în parte. (Excepţiile menţionate şi în alte capitole, nu fac decît să confirme această regulă.)

Din cauza polidispersării, majoritatea proprietăţilor chimice şi chiar fizico-chimice ale compuşilor macromoleculari îşi pierd sensul obişnuit pe care îl au la celelalte produse chimice şi trebuie să fie studiate în mod independent, pe aceleaşi baze ca şi celelalte sisteme coloide (v. Cap. II).

Se deosebesc şi în acest caz mai multe *medii statistice* ale dimensiunii şi masei particulelor, ca şi la particulele coloide.

Masa particulelor are, în acest caz, şi un sens chimic, denumindu-se *masă macromoleculară*.

Se poate deduce o relaţie generală a masei macromoleculare medii de ordinul α, plecînd de exemplu de la relaţia dintre viscozitatea soluţiilor de polimeri şi masa moleculară.

După cum se va arăta mai departe, relaţia cea mai generală a viscozităţii soluţiilor de polimeri este relaţia semiempirică Mark-Houwink-Flory (III.21) :

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

unde conform relaţiei (III.17) :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}.$$

De aici se deduce succesiv :

$$\eta_{sp} = KM^{\alpha} c$$

şi cum η_{sp} este, în general, o proprietate aditivă :

$$\eta = \sum_i \eta_i = \sum (KM_i^{\alpha} c_i)$$

şi prin definiţie :

$$c_i = n_i M_i \quad \text{şi} \quad c = \sum_i n_i M_i$$

se deduce în final :

$$\sum_i (KM_i^{\alpha} c_i) = K\overline{M}^{\alpha} c$$

$$\sum_i n_i M_i^{\alpha+1} = \overline{M}^{\alpha} \sum_i n_i M_i$$

sau :

$$\overline{M}_{\alpha} = \left(\frac{\Sigma n_i M_i^{\alpha+1}}{\Sigma n_i M_i} \right)^{1/\alpha} \qquad \text{(IX.3)}$$

care pentru $\alpha = 1$ devine :

$$\overline{M}_{\alpha=1} = \frac{\Sigma\, n_i M_i^2}{\Sigma\, n_i M_i} = \overline{M}_g$$

pentru $\alpha = 1/2$:

$$\overline{M}_{\alpha=1/2} = \frac{\Sigma\, n_i M_i^3}{\Sigma\, n_i M_i^2} = \overline{M}_z$$

și pentru valoarea ipotetică $\alpha = -1$ masa medie devine :

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma\, n_i}$$

știind că în conformitate cu relația (II.5), avem întotdeauna :

$$M_z > M_g > M_n . \qquad \text{(II.5)}$$

Aceste inegalități sînt, totodată, cel mai sigur criteriu al polidispersării (fig. IX.4). Se stabilesc apoi, în mod asemănător, și celelalte caracteristici statistice fundamentale ale sistemelor coloide macromoleculare.

Cunoscînd numărul de moli P_r al unei fracțiuni date, cu gradul de polimerizare r, fracția molară a fracțiunii respective va fi :

$$x_r = \frac{P_r}{\Sigma P_r} \qquad \text{(IX.4)}$$

iar greutatea fracțiunii respective, numită „fracție de greutate", este :

$$w_r = \frac{r\, P_r}{\Sigma r P_r} . \qquad \text{(IX.5)}$$

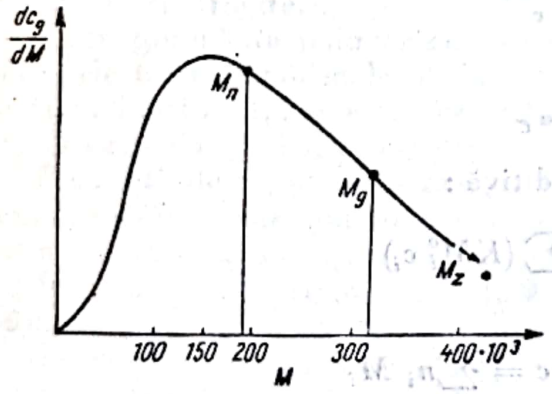


Fig. IX.4. Distribuția diferențială a unei soluții de macromolecule și cele trei medii statistice principale ale masei macromoleculare (Singer 1946).

Cînd greutatea acestor fracțiuni variază continuu cu r se obține :

$$\int w_r\, dr = W_r , \qquad \text{(IX.6)}$$

unde W_r este distribuția integrală a fracțiunilor, iar fracția de greutate w_r este distribuția diferențială.

Se observă că, potrivit regulilor generale ale calculului statistic, mărimea P_r reprezintă în același timp și frecvența distribuției, iar suma :

$$\sum r^n P_r = Q_n \qquad \text{(IX.7)}$$

este *momentul de ordinul n* al distribuției.

Cu aceste mărimi fundamentale se pot exprima și diferitele valori medii statistice ale *lungimii macromoleculelor*.

Lungimea medie numerică, tot prin definiție, este :

$$r_n = \frac{\Sigma r P_r}{\Sigma P_r}$$

sau conform relației (IX.7) :

$$r_n = \frac{Q_1}{Q_0}$$

și tot astfel :

$$r_g = \frac{Q_2}{Q_1} \qquad (IX.8)$$

și

$$r_z = \frac{Q_3}{Q_2}$$

valorile medii n, g și z fiind egale, cum se observă, cu raportul momentelor distribuției de ordin corespunzător.

Valorile lungimilor medii (IX.8) reprezintă valorile maxime, teoretice, ale acestei lungimi. Ținînd seama de mobilitatea intramoleculară (flexibilitatea), datorită rotației reciproce a segmentelor macromoleculei, se poate calcula însă și lungimea reală, sau distanța h dintre extremitățile unei macromolecule aflată în poziția de echilibru statistic, cu forma generală de ghem mai mult sau mai puțin desfășurat (destins), după condițiile echilibrului respectiv.

Calculînd prin metoda mersului la întîmplare pe o dreaptă sau o rețea (fig. IX.5), a unui *mobil aleator* (deplasare cu probabilități egale în toate sensurile, de la un nod la altul al rețelei, și cu probabilitate nulă de a sta pe loc), metodă aplicată, cum s-a menționat și în Cap. III. § 4 a, de către W. K u h n, prima dată, se găsește probabilitatea $\mathfrak{L}$ ca lungimea $\mathfrak{L}$ să fie cuprinsă între l și $l + dl$ pe o *linie dreaptă* (model unidimensional) :

$$\mathfrak{L}(l, r)dl = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}}\, e^{-\frac{l^2}{2r}}\, dl \text{ [1]}$$

de unde se află trecînd la mersul pe o *rețea oarecare*, spațială :

$$\mathfrak{L}(L, r)\, dL = \frac{4\,\beta^2}{\pi^{1/2}} L^2 e^{-\beta^2 L^2} dL \qquad (IX.9)$$

unde $\beta = \sqrt{\frac{3}{2r}}$.

Lungimea cea mai probabilă $L_{\mathfrak{L}}$ este :

$$L_{\mathfrak{L}} = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2r}{3}}, \qquad (IX.10)$$

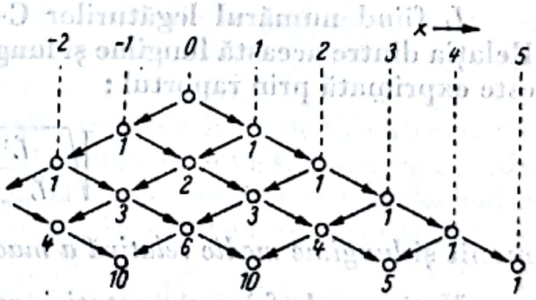


Fig. IX.5. Rețeaua de calcul a lungimii unei macromolecule prin metoda statistică a mersului la întîmplare (proces Markov, specializat) :

1, 2, 3 ... numărul de pași efectuați pentru a ajunge în punctul respectiv.

[1]) Factorul π în această expresie provine din aplicarea aproximației lui Stirling, de ordinul al doilea [v.(II.35) din Anexă], probabilităților respective : lungimea r este calculată, considerînd lungimea unui segment egală cu 1.

de unde rezultă că lungimea medie statistică variază direct proporțional cu rădăcina pătrată a gradului de polimerizare (fig. IX.6)

În acest sens, W. Kuhn propune și o nouă caracteristică a macromoleculelor liniare, numită *grad de încolăcire* sau de *răsucire:*

$$Q = \sqrt{M}.$$

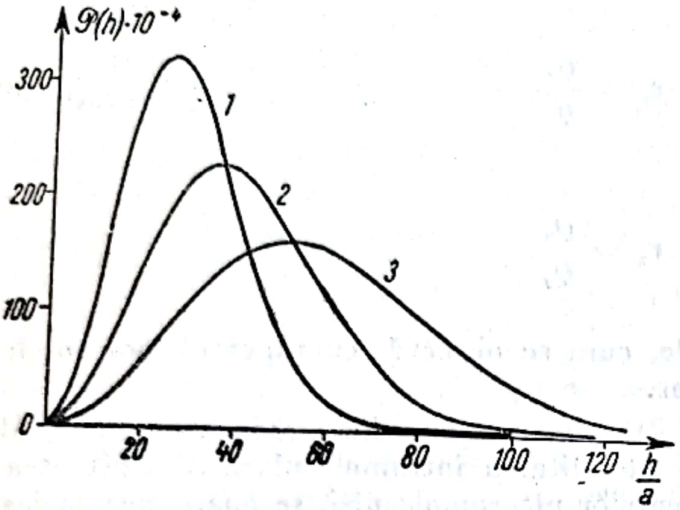


Fig. IX.6. Distribuția lungimilor macromoleculelor liniare la trei grade de polimerizare diferite: $1 - r_1 = 10^3$; $2 - r_2 = 2 \cdot 10^3$; $3 - r_3 = 3 \cdot 10^3$.

În considerațiile de mai sus nu s-a ținut seamă însă nici de unghiul de valență, nici de capacitatea de rotație a segmentelor.

Deoarece calculul în aceste condiții este mult mai dificil, se preferă să se calculeze lungimea pătratică medie, în locul lungimii medii simple.

Se obține astfel relația (pentru $r \gg l$ și $\varkappa < l$):

$$\overline{L}^2 = a^2 r \left(\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\right)\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa} \qquad \text{(IX.11)}$$

unde a este lungimea comună a segmentelor (luată în considerațiile precedente egală cu unitatea), α este unghiul de valență al atomilor catenei (la carbocatene $\alpha = 109{,}5°$), iar $\varkappa$-un coeficient de frecare rotațional[1]).

În cazul carbocatenelor ($\cos\alpha = 1/3$), relația (IX.11) se scrie mai simplu:

$$\overline{L}^2 = 2\,a^2 L\,\frac{(1+\varkappa)}{(1-\varkappa)}.$$

L fiind numărul legăturilor C—C.

Relația dintre această lungime și lungimea teoretică a catenei cu rotire nefrînată este exprimată prin raportul:

$$\sqrt{\frac{\overline{L}^2}{\overline{L}^2_{\varkappa=0}}} = \sqrt{\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa}} \qquad \text{(IX.12)}$$

numit și *lungime medie relativă a macromoleculei.*

Noțiunea de frînare a rotației, analogă frecării rotaționale și frecării interne (v. Cap. III), fiind foarte importantă, s-a generalizat și la celelalte sisteme coloide.

---

[1]) legat de potențialul de frînare a rotației U și unghiul de rotație φ prin relația:

$$\varkappa = \overline{\cos}\ \varphi = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \exp -(U/kt)\cos\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} \exp -(U/kt)\,d\varphi}\,d\varphi.$$

În general, sistemele coloide se clasifică în prezent, din acest punct de vedere, în trei categorii principale (Stauff):

— *sisteme frînate chimic* (exemplu, sistemele macromoleculare);
— *sisteme frînate fizic* (solii liofobi);
— *sisteme nefrînate* (exemplu, coloizii de asociație).

§ 2. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR DE POLIMERI

Caracterul statistic al compușilor macromoleculari imprimă și lichidelor în care se dizolvă proprietăți cu totul speciale.

Dizolvarea compușilor macromoleculari este un proces aparte, deoarece acești compuși, într-un lichid dat și pînă la o temperatură maximă dată, sînt de obicei sau total solubili (miscibili), sau insolubili. Temperatura minimă pînă la care un asemenea compus este solubil, numită *temperatură critică de dizolvare*, este de altfel o caracteristică generală a tuturor solilor liofili, inclusiv coloizii de asociație (v. Cap. X).

Proprietățile soluțiilor de polimeri: *solubilitatea*, *tensiunea de vapori*, *presiunea osmotică* și *viscozitatea* sînt, în primul rînd, o medie statistică datorită prezenței unui număr foarte mare de particule (macromolecule) diferite în una și aceeași soluție, la fel ca și celelalte caracteristici care au fost discutate pînă acum: *masa*, *forma* și *dimensiunile*.

Din această cauză, proprietățile soluțiilor de polimeri nu se pot studia și deduce numai pe bazele teromodinamicii clasice a soluțiilor.

Pentru a studia aceste soluții este necesar să se cunoască în prealabil două fapte: structura lichidelor în care se dizolvă polimerii respectivi și distribuțiile statistice ale mărimii particulelor, care fac obiectul termodinamicii statistice.

a. **Soluții ideale.** Acest sistem se poate considera format din molecule identice, perfect dezordonate statistic și independente una de alta, ca și gazele ideale.

Într-o primă aproximație, și amestecurile neideale se pot trata la fel, ca niște gaze foarte comprimate urmînd ecuațiile de stare ale gazului real, cu corecțiile respective (v a n d e r W a a l s ș.a.)

Pentru o tratare mai riguroasă se pleacă, însă, de la *modelul reticular* sau *cvasicristalin* al lichidelor (v. fig. IX.7), calculîndu-se numărul configurațiilor statistice rezultate prin substituția treptată (1 : 1) a verigilor (submoleculelor) polimerului, cu moleculele dizolvantului aflate în celulele rețelei considerate (metoda Flory, Huggins ș.a.).

Cunoscînd numărul configurațiilor se pot calcula apoi conform relațiilor (II.33) și (II.34) din Anexă, funcțiile caracteristice termodinamice ale sistemului și din acestea, la rîndul lor, celelalte proprietăți.

În cazul cel mai simplu al unui gaz ideal, statistic, calculînd cu ajutorul legii de distribuție a lui Boltzmann (II. 28) din Anexă, distribuțiile particulelor cu aceeași energie de translație, de rotație etc., apoi, pe baza principiului independenței distribuțiilor, se obține distribuția totală:

$$Q = \frac{Q_{tr}\, Q_{rot}\, Q_{vibr}}{N!}$$

Scanned with OKEN Scanner

(unde s-a împărțit cu N!, deoarece față de energia de translație, moleculele gazelor ideale sînt nediferențiate, identice) se află, scriind în locul distribuției Q, suma stărilor (II.27 din Anexă):

$$\Omega_{id} = \left[\frac{(2\pi m\,\mathrm{k}T)^{3/2}\,V}{h_v^3}\right]^{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{N}!}.$$

Aplicînd relația (II.33 din Anexă) a energiei libere, cu aproximația lui Stirling:

$$F = -\mathrm{kN}T\left[\ln\frac{(2\pi m\,\mathrm{k}T)^{3/2}\,V}{\mathrm{N}\,h_v^3} + 1\right] =$$

$$= RT\left[\ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\,mkT}{h_v^2} - 1\right]$$

care conduce, ținînd seamă că $\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}V}\right)_I = -p$ și că „volumul unei celule a fazelor" h_v este constant la aceeași temperatură, la soluția cunoscută $p = RT/V$, care nu este altceva decît *legea generală a gazelor perfecte*.

Trecînd la un amestec în stare condensată, energia, care la gazele perfecte depinde numai de impulsurile termice moleculare ($p = m\bar{v}$), va depinde acum și de *poziția* moleculelor (în acest caz, interdependente).

Suma stărilor reprezintă, prin definiție (v. și Anexa II): „numărul posibilităților de așezare a funcțiilor proprii, liniar independente, cărora le corespunde în spațiul fazelor o energie cuprinsă între E și $E + \mathrm{d}E$ și un volum h egal cu „volumul unei celule a fazelor" (M a y e r și M a y e r 1940), și are în acest caz valoarea:

$$\Omega = \frac{1}{N!}\prod_i \Omega_i^N \int e^{-U/\mathrm{k}T}\,\mathrm{d}\tau$$

integrala din această relație numindu-se și „integrală de configurație", (U este energia potențială a particulelor respective).

Pentru un lichid, format din m specii moleculare de cîte N molecule identice, funcția de distribuție de mai sus se scrie mai general:

$$\Omega = \frac{1}{\prod_m \mathrm{N}_m!}\prod_{m,i} \Omega_{m,i}^{N_m}\,\Omega_{u,m}$$

iar „integrala de configurație" (Ω_U) se scrie cu o aproximație mai largă, pentru o singură configurație:

$$\Omega_u = N!\,v_f^N\,e^{-U_0/\mathrm{k}T}.$$

unde v_f reprezintă volumul unei „celule" a configurației respective.

În cazul unui amestec în stare condensată, format din două componente, funcția de distribuție va avea atunci valoarea:

$$\Omega^* = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\;N_2!}\left(\Omega_{i_1}\,v_{f_1}\right)^{N_1}\left(\Omega_{i_2}\,v_{f_2}\right)^{N_2}\exp\frac{-U_0}{\mathrm{k}T}. \qquad \text{(IX.13)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula această integrală este necesar, însă, ca să se cunoască și energia U_0, care se poate deduce numai aproximativ, cu ajutorul diferitelor modele.

Într-o soluție formată din particule nediferențiate, identice și lipsite de interacțiuni, sau care respectă condiția generală de idealitate :

$$n_{diz} \gg \sum_i n_i$$

sau pentru o soluție cu două componente,

$$n_1 \gg n_2,$$

energia de schimbare a locurilor modelului respectiv poate avea, în general, o valoare comună, medie, egală cu [1] :

$$w_{12} = \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})$$

din care se deduce următoarea valoare evidentă a energiei de substituție :

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) = 0$$

și tot astfel a entalpiei amestecurilor ideale :

$$\Delta H = \Delta w = 0. \qquad \text{(IX.14)}$$

Introducînd valoarea (IX.13) în relația (II.33) din Anexă a energiei libere se află apoi și valoarea acestei energii. Ecuațiile corespunzătoare fiecăruia din cele două componente, în parte (în stare pură) sînt :

$$F_1 = -N_1 \mathbf{k}T\left(\ln v_{f_1}\Omega_{i_1} - \frac{z}{2}\cdot\frac{w_{11}}{\mathbf{k}T}\right.$$

$$F_2 = -N_2 \mathbf{k}T\left(\ln v_{f_2}\Omega_{i_2} - \frac{z}{2}\cdot\frac{w_{22}}{\mathbf{k}T}\right.,$$

în care z este numărul particulelor celor mai apropiate din jurul fiecărei particule considerate (numărul de coordinare), cu care se efectuează schimbarea și tot astfel energia de schimbare a locurilor între cele două feluri de particule va fi :

$$F_{12} = \mathbf{k}T\left[N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2 + \frac{z}{2}(N_1 w_{11} + N_2 w_{22})/\mathbf{k}T - N_1 \ln v_{f_1}\Omega_{i_1} - N_2 \ln v_{f_2}\Omega_{i_2}\right].$$

în care

$$x_1 = \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} \quad \text{și} \quad x_2 = \frac{N_2}{(N_1 + N_2)}.$$

[1] w este energia necesară pentru a transporta la infinit o moleculă independentă, aflată inițial în poziția de echilibru.

Variația energiei libere la amestecare, sau energia liberă de amestec, va fi atunci :

$$\Delta F = F_1 + F_2 - F_{12}$$

și pe baza relațiilor scrise mai sus :

$$\Delta F = \mathbf{k}T\ (\ln\ x_1 + N_2\ \ln\ x_2)$$

care, conform relației (II.11) din Anexă duce și la relația potențialului chimic al amestecurilor ideale :

$$\Delta\mu_1 = N\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial N_1}\right) = RT\ \ln\ x_1.$$

Calculul statistic scoate, deci, în evidență rolul mărimii și interacțiunii dintre particule, pe care termodinamica clasică nu l-a prevăzut.

În termodinamica chimică, clasică, soluțiile ideale se definesc (v. II.16 și II.19 din Anexă) pe baza legilor generalizate ale lui Henry și Raoult :

$$a_i = x_i \text{ și } a_i \sim x_i$$

și a funcțiilor caracteristice, de exces :

$$\Delta H = 0 \text{ și } \Delta S^E = 0.$$

În termodinamica statistică se demonstrează, cum s-a arătat mai sus, că moleculele soluțiilor ideale, avînd aceeași formă și mărime, pot ocupa orice poziție în sistemul respectiv, fără nici o schimbare a proprietăților soluției.

Componentele unei asemenea soluții ideale se amestecă între ele fără efect termic și fără variație de volum :

$$\Delta H_{id} = \Delta V_{id} = 0.$$

Activitatea soluțiilor ideale fiind egală cu fracția molară la toate concentrațiile, presiunile și temperaturile, și tensiunea de vapori fiind direct proporțională cu această fracțiune (H. T o m p a), se deduce apoi și relația de mai sus ($\Delta S^E = 0$).

b. **Soluții neideale. Soluții regulate.** Aceste soluții fiind formate din particule cu structură, masă și dimensiuni neegale, nu respectă relațiile precedente.

Considerînd și în acest caz energia totală de interacțiune H a particulelor, formată tot din energiile parțiale w_{11}, w_{22} și w_{12}, cu numărul de coordinare z, entalpia H se va scrie :

$$H = z\ (w_{11}X_{11} + w_{22}\,X_{22} + w_{12}X_{12})$$

unde X_{ij} reprezintă în general numărul care arată de cîte ori este luată fiecare particulă în suma de mai sus, adică :

$$X_{11} = \frac{N_1 - X_{12}}{2}$$

$$X_{22} = \frac{N_2 - X_{12}}{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Scriind, de asemenea, pentru variația energiei de amestec valoarea scrisă anterior pentru soluțiile ideale:

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})$$

în care w_{12} nu mai are valoarea medie scrisă anterior, ci se deduce din cele două relații de mai sus combinate cu o a treia relație de aproximație, cunoscută sub numele de *aproximație de ordin zero*. Se obține în final relația:

$$\Delta H^{(0)} = z\Delta w N x_1 x_2 \qquad \text{(IX.15)}$$

unde indicele zero marchează aproximația de mai sus

și

$$\Delta F^{(0)E} = z\Delta w N x_1 x_2 \qquad \text{(IX.16)}$$

din care se deduce variația entropiei:

$$\Delta S^E = 0. \qquad \text{(IX.17)}$$

Relațiile (IX.15) — (IX.17) sînt relațiile caracteristice „soluțiilor regulate" [v. relația (II.19) din Anexă].

Relațiile scrise mai sus pentru energiile de substituție w au fost însă aceleași, și în acest caz, ca și pentru soluțiile ideale, ceea ce înseamnă că s-a admis implicit că moleculele considerate sînt nediferențiate ca mărime, fiind identice între ele ca și în soluțiile ideale.

Singura deosebire de care s-a ținut seamă a fost aceea a energiei de substituție w_{12}. Această energie poate fi, în general, mai mică sau mai mare decît energia medie a amestecurilor ideale.

Atunci cînd

$$w_{12} < \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})$$

moleculele vor avea tendința de a se înconjura cu cît mai multe molecule diferite, ceea ce corespunde fenomenului de solvatare; în cazul în care

$$w_{12} > \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})$$

moleculele vor avea tendința de a se înconjura cu molecule de același fel, ceea ce corespunde fenomenului invers solvatării, *asocierea*. Ambele fenomene, solvatarea și asocierea, sînt foarte importante pentru toate soluțiile coloidale.

Însă, tocmai aceste soluții neideale, care se calculează mai ușor — soluțiile regulate —, sînt cel mai puțin cunoscute, existența lor fiind chiar îndoielnică (Stauff).

c. **Soluții atermice.** Soluțiile neideale cele mai frecvente de polimeri și coloizi sînt *soluțiile atermice*, definite termodinamic prin relația (II.19) din Anexă.

Pentru calculul acestei clase de soluții neideale — cea mai importantă dintre toate —, se aplică trei metode de calcul mai cunoscute: metoda

Scanned with OKEN Scanner

moleculelor virtuale (Münster), metoda *modelului reticular fără număr de coordinare* (Huggins-Flory) și metoda *modelului reticular propriu-zis* (Nethe, Orr, Guggenheim).

În continuare se va reda schematic mersul calculului prin metoda Huggins-Flory care, deși nu este metoda cea mai precisă, este totuși, față de celelalte metode, cea mai simplă și mai cunoscută.

Prima metodă a moleculelor virtuale a lui A. Münster (1943) consideră macromoleculele virtuale *sferice* și conduce la rezultatul final :

$$\Delta\mu_1 = -RT\frac{x_2^*}{j}(1 + 4x_2^*) \qquad \text{(IX.18)}$$

(asupra semnificației simbolurilor a se vedea mai jos) care se verifică îndeosebi la soluțiile diluate, și se poate deduce cu aceleași aproximații și prin metoda Flory-Huggins (Stauff).

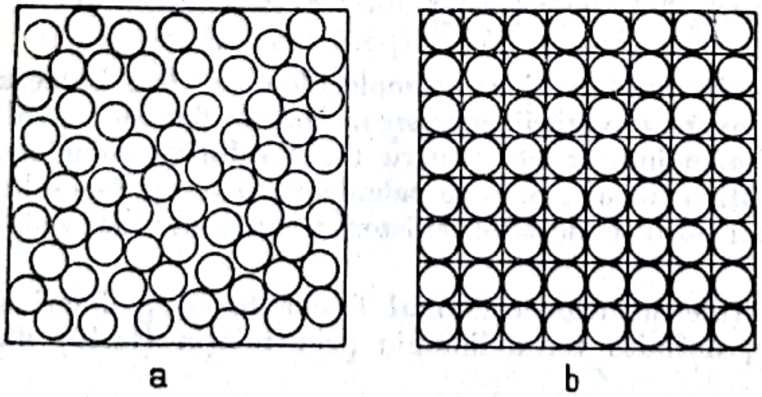
În metoda Flory-Huggins se pleacă de la modelul reticular (cvasicristalin) al lichidelor (fig. IX.7), dar se ajunge în final la relații care, cum se va vedea, sînt independente de numărul de coordinare z, spre deosebire de relațiile deduse pe baza modelului reticular propriu-zis (amintit mai sus), care depind și de acest factor. Considerînd o macromoleculă formată din j segmente (j poate fi egal, deși nu este necesar, cu gradul de polimerizare r) se admite de la început că fiecare segment al acestui lanț poate substitui o particulă (moleculă) din rețeaua teoretică a dizolvantului în care s-a dizolvat.

Se consideră apoi un amestec format din n_1 molecule de dizolvant și n_2 macromolecule, și se notează cu x^* și x_2^* rapoartele :

$$x_1^* = \frac{n_1}{(n_1 + jn_2)}$$

și

$$x_2^* = \frac{jn_2}{(n_1 + jn_2)}$$



a b

Fig. IX.7. Structura lichidelor în concepția modelului reticular : *a* — lichidul real ; *b* — modelul reticular al aceluiași lichid.

numite și „fracții de loc" (site-fractions), ocupate.

Se calculează apoi, în modul care va fi dat în continuare, numărul configurațiilor de aceeași energie pe care le poate avea un lanț oarecare de segmente, ca acela menționat, *distribuite statistic, la întîmplare*, în dizolvantul respectiv, *fără a-și deplasa extremitățile sale.*

Scanned with OKEN Scanner

Fracția de locuri ocupate x_i^* după introducerea primelor n_i macromolecule în soluție va fi :

$$x_i^* = \frac{jn_i}{(n_1 + jn_2)}$$

($n_1 + jn_2$ reprezintă numărul total de locuri al rețelei considerate). Primul segment al macromoleculei următoare ($n_2 + 1$) va avea un număr de locuri disponibile egal cu :

$$(1 - x_i^*)\ (n_1 + jn_2).$$

Dacă macromolecula este răsucită (ghem), numărul de locuri disponibile pentru segmentele următoare adiacente ale aceleași macromolecule (n_{i+1}) va fi mai mic decît numărul de coordinare z al rețelei respective (probabilitatea de a ocupa toate acele locuri va fi mai mică). Flory evaluează numărul probabil de locuri disponibile pentru cel de-al doilea segment al aceleiași macromolecule la :

$$z\ (1 - x_i^*)$$

(se reamintește că numărul de coordinare z al modelului reticular are numai un sens statistic reprezentînd în realitate numărul mediu de molecule învecinate unei molecule) și mai departe, pentru fiecare din segmentele următoare, numărul de locuri disponibile va fi :

$$(z - 1)\ (1 - x_i^*).$$

Numărul de configurații pe care îl poate lua macromolecula considerată va fi :

$$z\ (1 - x_i^*)\ [(z - 1)\ (1 - x_i^*)]^{j-2}$$

pentru una și aceeași poziție a primului segment, iar pentru toate pozițiile posibile :

$$\nu_{i+1} \approx \frac{1}{2}\,(1 - x_i^*)^j\,(n_1 + jn_2)\,(z - 1)^{j-1}$$

factorul $\frac{1}{2}$ fiind introdus pentru a nu se considera de două ori aceeași poziție a segmentului (macromolecula avînd două segmente terminale).

Numărul total de configurații rezultate astfel va fi atunci :

$$\Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{n_i=1}^{n_2} \cdot \nu_{n_2}$$

cu valoarea de mai sus a lui ν.

Din această valoare a lui Ω se află apoi imediat, cu ajutorul relației fundamentale (II.29) din Anexă (B o l t z m a n n) și a aproximației Stirling, variația entropiei de amestec :

$$\Delta S_M^i = -k\left[n_1 \ln x_1^* + n_2 \ln \frac{x_2^*}{j}\right] +$$

$$+ k\,(j - 1)\,n_2\,[\ln (z - 1) - 1] - kn_2 \ln 2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Entropia reală este mai mică însă decît această valoare, cu o cantitate reprezentînd entropia de configurație a macromoleculelor neorientate (obținută pentru valoarea lui $n_1 = 0$). Se găsește atunci expresia cunoscută a entropiei amestecurilor atermice (Flory):

$$\Delta S_M = -k\,(n_1 \ln x_1^* + n_2 \ln x_2^*) \qquad \text{(IX.19)}$$

valabilă însă numai pentru macromoleculele care au permanent aceeași formă (rigide). Pentru $j = 1$ această relație se transformă în relația (II.19) din Anexă a soluțiilor ideale.

În ipoteza că numărul locurilor ocupate de o macromoleculă este direct proporțional cu volumul acesteia și volumul fiecărui segment este egal cu volumul ocupat de o moleculă a dizolvantului, fracțiile numerice de loc x^* se pot înlocui cu fracții de volum φ și ecuațiile lui Flory se scriu în modul următor:

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2)$$
$$\Delta F_M = RT\,(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \qquad \text{(IX.20)}$$

și

$$\Delta \mu_1 = RT\left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right)\varphi_2\right]$$

unde s-a notat cu m raportul:

$$m = \frac{V_2}{V_1} \text{ și } \varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + mn_2} \quad \varphi_2 = \frac{mn_2}{n_1 + mn_2}$$

(volumul primului component V_1 fiind luat ca unitate de referință).

După cum rezultă din relațiile (IX.19) și (IX.20), metoda Flory duce la un rezultat independent de z, ceea ce s-a prevăzut de la început, deoarece în această metodă z poate să fie oricît de mare, după numărul segmentelor polimerului, contrar premiselor care se pun prin metoda modelului reticular propriu-zis.

Din această cauză, prin metoda Flory se supraestimează activitatea chimică a dizolvantului (cu circa 50%) și valorile stabilite nu se pot aplica decît soluțiilor concentrate de polimeri (fig. IX.8).

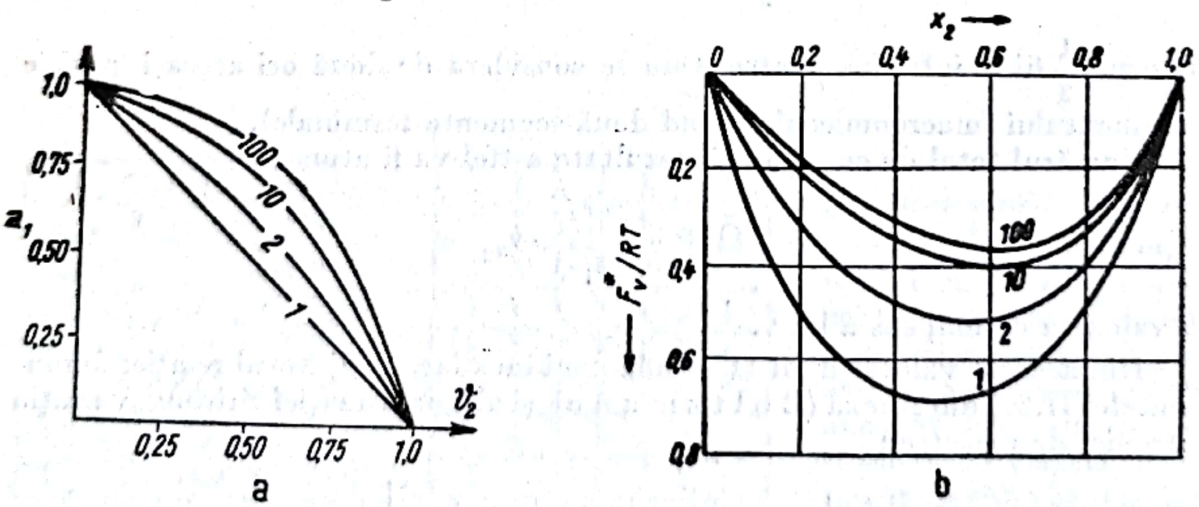


Fig. IX.8. Variația activității a a soluțiilor atermice, cu fracția de volum φ_2 a polimerului, după relațiile Flory la patru valori diferite ale factorului m (*1*, *2*, *10*, *100*) (fig.*a*). Variația energiei libere a acelorași soluții cu fracția molară (fig.*b*).

Scanned with OKEN Scanner

Aceste abateri sînt evitate la calculul prin metoda modelului reticular propriu-zis, aplicat prima dată de Orr și Guggenheim (1944), plecînd de la o metodă aplicată anterior de Bethe la studiul aliajelor (1935). Calculul respectiv fiind mult mai complicat nu va fi redat în acest loc. Prin metoda modelului reticular, în loc de a se considera numărul vecinilor unei molecule jz (produsul dintre numărul segmentelor și numărul de coordinație), se consideră un număr de coordinație total mai mic : qz $(q < j)$.

Se introduce atunci în calcul, pe lîngă fracțiile de locuri ocupate definite anterior x^*, și fracțiile noi :

$$\xi_i = \frac{n_i q_i}{\Sigma n_1 q_1}$$

și se obține în general :

$$\Delta \mu_i = RT\left(\ln x_i + \frac{1}{2} z q_i \ln \frac{\xi_i}{x_i^*}\right). \qquad \text{(IX.21)}$$

și

$$\Delta F_i = RT\left(\Sigma n_i \ln x_i^* + \frac{1}{2} z \Sigma q_i n_i \ln \frac{\xi_i}{x_i^*}\right)$$

O clasă de soluții care se abat totdeauna de la relațiile stabilite pe baza modelului reticular sînt soluțiile *apoase* de polimeri care au entalpia și entropia de amestec *negativă*.

d. **Soluții neregulate și generale.** Ipoteza fundamentală de la care s-a plecat în calculele anterioare ale amestecului la întîmplare nu este valabilă pentru toate soluțiile în care :

$$\Delta H \neq 0.$$

În acest caz, extinzînd metoda de calcul amintită anterior la soluțiile regulate, se poate determina, într-o primă aproximație, o valoare a entalpiei de amestec în funcție de căldura latentă de evaporare (Hildebrand, 1936) :

$$\Delta H_1 = \left(\sqrt{\frac{E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{E_2}{V_2}}\right)^2 V_1 \varphi_2^2 = \alpha_1 \varphi_2^2$$

în care mărimea :

$$E = \frac{Q_{lat}}{V} - RT \qquad \text{(IX.22)}$$

este denumită, în acest caz, *densitatea energiei de coeziune.*

Cu valorile de mai sus se stabilește următoarea relație a energiei libere a *soluțiilor generale*, sau *neregulate* :

$$\Delta F_1 = \frac{RT}{m}\left[\ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2\left(1 - \frac{1}{j}\right) + \frac{\alpha_1}{RT} \varphi_2^2\right] \qquad \text{(IX.23)}$$

(simbolurile au semnificația anterioară).

Scanned with OKEN Scanner

Urmînd o metodă diferită, amintită anterior, Flory și Huggins au stabilit relația :

$$\Delta F = RT\,(\Sigma n_i \ln \varphi_i + \Sigma\, \chi_1\, \varphi_i\, \varphi_j\, \Sigma\, m_i\, n_i), \qquad \text{(IX.24)}$$

unde χ este *constanta semiempirică a lui Huggins*, care se determină prin măsurări experimentale de presiune osmotică și efect Tyndall.

Relațiile (IX.23) și (IX.24) sînt cele mai importante pentru tratarea termodinamică a soluțiilor de polimeri. Cu ajutorul acestor relații se pot prevedea teoretic comportările majorității soluțiilor de polimeri și a soluțiilor coloide.

Atunci cînd mărimea φ_2^2 din relația (IX.23) satisface inegalitatea :

$$\varphi_2^2 \ll \frac{\varphi_2}{j} \qquad \text{(IX.25)}$$

și $j \approx 1$, relația (IX.23) se transformă în relația (II.19) din Anexă a soluțiilor ideale. În cazul în care $j \neq 1$ și este respectată numai inegalitatea precedentă, soluțiile se abat foarte puțin de la legile soluțiilor ideale, asemenea soluții denumindu-se *soluții semiideale*. Inegalitatea (IX.25) a fost propusă chiar ca o relație de definiție a domeniului coloidal care satisface la limita sa inferioară tocmai aceste inegalități (S t a u f f).

În tabela IX.2 sînt date concluziile teoriei de mai sus sub forma principalelor relații ale potențialului chimic de amestec $\Delta\mu$ pentru diferite tipuri de soluții.

TABELA IX.2

Potențialul chimic al principalelor soluții de polimeri sferici și liniari (rigizi)

Felul soluției	Potențialul chimic, $\Delta\mu_1$
Ideale	$-RT \ln x_1$
Atermice	$-RT\,\frac{x_2^*}{j}\,(1 + 4\,x_2^*)$; $RT\left[\ln x_1^* + \left(1 - \frac{1}{j}\right)\,x_2^*\right]$
Generale	$RT\left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{-}\right)\,\varphi_2 + \chi^2\,\varphi_2^2\right]$

În tabela IX.3 sînt prezentate principalele relații ale solubilității, tensiunii de vapori și presiunii osmotice deduse pe baza teoriei termodinamice, ale soluțiilor ideale și neideale.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA IX.3

Relațiile solubilității, tensiunii de vapori și presiunii osmotice deduse pe baza teoriei termodinamice

Felul soluției	Solubilitatea	Tensiune de vapori	Presiune osmotică
Ideale	$x_2 = \frac{p_2}{p_{02}}$	$1 - x_2 = \frac{p_1}{p_{01}}$	$\ln \frac{p_{01}}{p_1} = \frac{\pi V_1}{RT} = -\ln (1 - x_2)$
Neideale	$x_2 = \frac{1}{f_2} \exp \frac{(\mu_{02}^s - \mu_{02}^l)}{RT}$ [f este coeficentul de activitate (II. 12 din Anexă)]	$\frac{p_1}{p_{01}} = a_1$ $\frac{p_1}{p_{01}} = f_1 (1 - x_2)$	$\frac{\pi V_1}{RT} = -\ln a_1$ $\frac{\pi V_1}{RT} = -\ln f_1 (1 - x_2)$

Pentru solubilitate, B r ö n s t e d a propus (1938) o relație semiempirică, foarte cunoscută, plecînd de la ipoteza unei diferențe de potențial între cele două medii în care are loc repartiția polimerului (dizolvarea) :

$$\ln \frac{c'}{c''} = -\frac{\lambda M}{RT}, \qquad \text{(IX.26)}$$

unde c', c'' sînt respectiv concentrația soluției diluate și a celei concentrate, iar λ este o constantă a sistemului (pentru $\lambda > 0$, c' scade, iar pentru $\lambda < 0$, c' crește nedefinit.

Se poate deduce, de asemenea, o relație a solubilității și pe baza entropiei, ceea ce, după cum s-a arătat, corespunde mai exact realității.

Astfel, din relația IX.23 a soluțiilor generale se pot deduce, printr-un calcul simplu (punînd condiția ca, la echilibru termodinamic, ecuația rezultată să aibă o rădăcină dublă), următorii parametrii critici ai dizolvării macromoleculelor :

$$T_{cr} = \frac{2\alpha_1 j}{R(1+\sqrt{j})^2}\ ;\ \varphi_{cr} = \frac{1}{1+\sqrt{j}} \text{ și } \alpha_{cr} = \frac{RT(1+\sqrt{j})^2}{2j} \qquad \text{(IX.27)}$$

Din relațiile (IX.23) și (IX.27) (semnificațiile simbolurilor fiind aceleași) se deduce, ceea ce s-a constatat și prin experiență, că deasupra punctului critic de dizolvare, energia liberă de amestec ΔF scade continuu (și deci solubilitatea crește), în timp ce sub același punct, α și T trec printr-un maxim, amestecul descompunîndu-se în două faze diferite, prin procesul cunoscut al *demixtiunii* (F l o r y).

Toate prevederile teoretice de pînă acum sînt valabile, numai atunci cînd sistemele studiate sînt în stare de echilibru termodinamic perfect. Deoarece relațiile termodinamice nu țin seamă de timp, iar timpul real de atingere a echilibrului este uneori foarte mare (ore sau chiar zile), foarte multe verificări experimentale pot să nu concorde de loc cu rezultatele menționate.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, trebuie să se țină seamă că, în soluțiile mai concentrate ($c > 1\%$), au loc interacțiuni care duc la formarea de *interlegături* (legături între macromolecule) incompatibile cu premisele distribuțiilor statistice (la întîmplare), de la care s-a plecat.

În sfîrșit, toate relațiile stabilite sînt valabile, după cum s-a precizat, numai pentru un anumit grad de polimerizare dat j. În soluțiile reale, polidisperse, parametrii critici ai diferitelor fracțiuni sînt și ei diferiți, deoarece în timp ce unele fracțiuni se dizolvă mai bine, altele se pot separa prin „dezamestecare", din cauză că parametrii lor critici sînt depășiți.

De aceea, foarte multe studii experimentale ale soluțiilor de polimeri, efectuate pe sisteme polidisperse și prea concentrate, au condus la concluzii greșite și trebuie refăcute (G e e, 1942).

Pe de altă parte, această schimbare a parametrilor critici, după fracțiuni, este foarte utilă în metoda cunoscută a *fracționării polimerilor cu amestecuri de dizolvanți.*

Tratînd polimerii cu amestecuri convenabile de dizolvanți și nedizolvanți în proporții determinate (pînă în prezent empiric) se realizează diferențele arătate între parametrii critici ai diferitelor fracțiuni și separarea lor prin metoda amintită.

§ 3. COLOIZI MACROMOLECULARI ORGANICI (REPREZENTANȚII MAI IMPORTANȚI)

Dintre clasele de compuși macromoleculari organici, cele mai importante pentru proprietățile lor specifice, coloidale, sînt: 1) *polimerii neutri* (nepolari, neionici) pentru că la aceștia proprietățile specifice se datoresc exclusiv dimensiunilor macromoleculei; 2) *polielectroliții*, pentru că la aceștia se manifestă proprietățile electrochimice și electrocapilare ale solilor liofili și 3) polielectroliții amfoteri sau *polimerii amfoteri*, printre care se numără în special proteinele.

Ultimele două clase, polielectroliții și polimerii amfoteri, se tratează în continuare la proprietățile electrochimice ale solilor liofili.

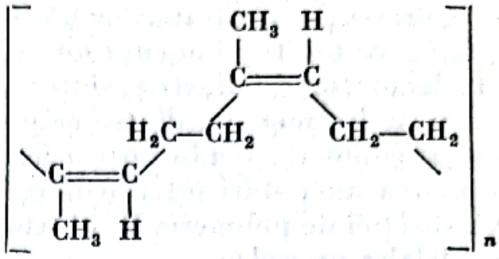
Dintre polimerii neutri, cei mai cunoscuți sînt polimerii hidrocarburilor de tipul cauciucului natural și sintetic, ce rezultă prin polimerizarea hidrocarburilor cu una, două sau mai multe duble legături și a hidrocarburilor aromatice.

Polimerii hidrocarburilor:

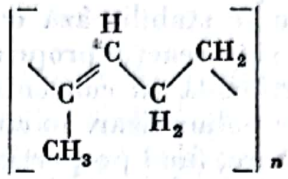
— polietilena	$(C_2H_4)_n$
— polipropilena	$(C_3H_6)_n$
— poliizobutilena	$[C(CH_3)_2CH_2]_n$
— polistirenul	$(C_6H_5—C_2H_3)_n$
— polibutadiena	$(C_4H_6)_n$

Scanned with OKEN Scanner

— poliisoprenul $(C_5H_8)_n$ forma *cis* (cauciucul natural)



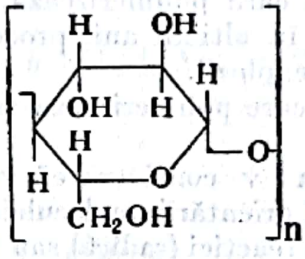
şi poliisoprenul forma *trans* (gutaperca)



— polifenilene $(C_6H_4)_n$ etc.

Polizaharidele, ca :

— celuloza



(o polianhidridă a glucozei formată din grupe de α-glucopiranoză legate β-glucozidic);

— amiloza (polizaharidă fibroasă, ramificată);
— amilopectina (polizaharidă ramificată);
— glicogenul (polizaharidă globulară ramificată);
— dextranul;
— inulina;
— pectina;

şi tot astfel: heparina, agarul, acidul alginic (polizaharidă cu sulf), chitina (polizaharidă cu azot) etc.

Proteine neutre:

— colagenul;
— fibrinogenul;
— miozina.

Acizi nucleici (polinucleotide, proteine cu fosfor).

Polimeri polifuncţionali: poliesteri, polialcooli, poliacizi, policloruri şi fluoruri ai hidrocarburilor, poliamide, poliamino-acizi neutri etc., dintre care se menţionează produşii :

— polifenol-formaldehida $(C_6H_4OHCH_2)_n$
— policlorura de vinil $(CH_2CHCl)_n$
— alcoolii polivinilici $(CH_2CHOH)_n$
— eterii alcoolului polivinilic $(CH_2CHOR)_n$
— acidul poliacrilic $(CH_2CHCOOH)_n$
— policloroprenul $(CH_2CClCHCH_2)_n$
— politetrafluor-etena $(C_2F_4)_n$
— polihexametilen-adipamida $H—[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n\ OH$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

Formarea (sinteza) polimerilor înalți naturali are loc prin reacții complicate, în prezența catalizatorilor biochimici și fizici, cum sînt enzimele macroergice, fosfatice (de tipul adenozin-trifosfatazei) etc.

În laborator și industrie, sinteza compușilor macromoleculari se efectuează prin mai multe metode, dintre care cele mai importante sînt polimerizarea în emulsie și polimerizarea în suspensie. Aceste metode importante, care se bazează pe formarea unei stări intermediare coloidale (S t r e p i h e e v), permit efectuarea reacției de polimerizare la temperaturi joase și cu viteze tot atît de mari ca și celelalte procedee.

Emulsiile se stabilizează cu ajutorul *emulgatorilor* (cum sînt săpunurile), care intervin și în reacția propriu-zisă, iar viteza de polimerizare este în general direct proporțională cu concentrația emulgatorului.

Viteza de polimerizare în emulsie și în suspensie crește și cu gradul de dispersie al acestora, fiind proporțională cu suprafața specifică a monomerului care polimerizează. Un rol similar cu suprafața și stabilitatea îl are și apropierea particulelor monomerului care polimerizează. De aceea, la polimerizarea *în fază solidă*, studiată abia în ultimii ani, procesul decurge foarte energic și atinge frecvent viteza unei explozii.

Toți monomerii care polimerizează astfel au însă în general, un punct de topire sub 0°C.

N. N. S e m e n o v consideră că viteza mare de polimerizare a acestor monomeri s-ar datori orientării moleculelor din cristale, care creează condițiile ca particula activă a reacției (radical sau ion) să adiționeze, nu o singură moleculă de monomer ci, dintr-o dată, un lanț întreg de monomeri.

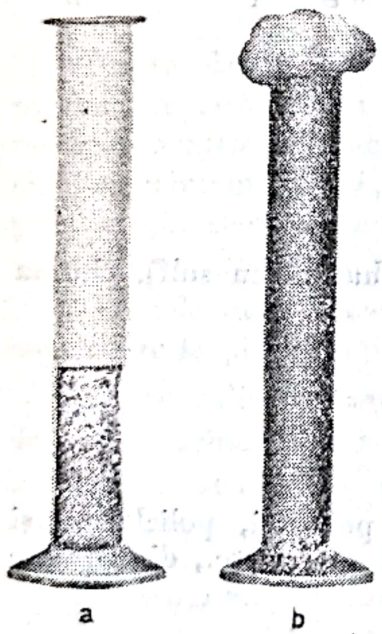


Fig. IX.9. Reacția de polimerizare (rezinificare) eruptivă a glucozei în soluție foarte concentrată (experiențe făcute de autorul lucrării):
a — fotografia vasului cu amestec înainte de reacție; *b* — fotografia aceluiași vas după 90 s.

Autorul lucrării de față a realizat o asemenea reacție de polimerizare eruptivă, la concentrații foarte mari cu glucoză, un produs avînd punctul de topire peste 0°C. În fig. IX.9 este reprezentată reacția eruptivă efectuată de autor cu glucoza (S. Ț i l e n s c h i, 1956 l.c.), substanță al cărei punct de topire este mult peste 0°C (82°C), în prezența NaOH (solid, sau soluție saturată).

După cum s-a constatat, *temperatura* în cursul acestei reacții crește progresiv cu concentrația glucozei și atinge în fază solidă, valoarea maximă, care rămîne constantă, la circa 127°C. Această temperatură se atinge și la rezinificarea în soluție diluată, dar numai prin încălzire, deci cu aport de energie (G o t t f r i e d și B e n j a m i n, 1952). În condiții de mare concentrație, realizate de autor, sau în fază solidă, reacția atinge însă, aceeași temperatură, în mod spontan, după cum s-a arătat și mai sus.

Întrucît polimerii de tipul cauciucului și proteinele vor fi discutate la proprietățile specifice coloidale ale compușilor macromoleculari, în acest paragraf se vor aminti numai cîteva fapte mai importante pentru studiul coloizilor, din chimia *celulozei*.

Scanned with OKEN Scanner

Celuloza este componentul principal al plantelor fiind cea mai răspîndită combinație organică din natură (C. D. Nenițescu) unde ia naștere printr-o reacție de policondensare, a cărei fază principală este formarea glucozei din $CO_2 + H_2O$. Alături de celuloză, în compoziția lemnului mai intră și alți compuși macromoleculari importanți: lignina, pectinele, proteine, rășini, etc.

Cele mai caracteristice proprietăți fizico-chimice ale celulozei sînt:

— lipsa punctelor de transformare de fază (încălzită, chiar în vid, depolimerizează);

— insolubilitatea;

— capacitatea de umflare (prin îmbibare);

— rezistența mecanică mare, datorită structurii fibroase (fig. IX.10).

Celuloza naturală este un produs microcristalin, a cărui structură a format obiectul unei serii numeroase de cercetări, îndeosebi pe cale roentgenografică.

Cristalizează în sistemul monoclinic și celula sa elementară are următorii parametrii:

$$\beta = 84°; \quad a = 8{,}35 \text{ Å}; \quad b = 10{,}3 \text{ Å}; \quad c = 7{,}9 \text{ Å}$$

(Mayer și Mish, 1939).

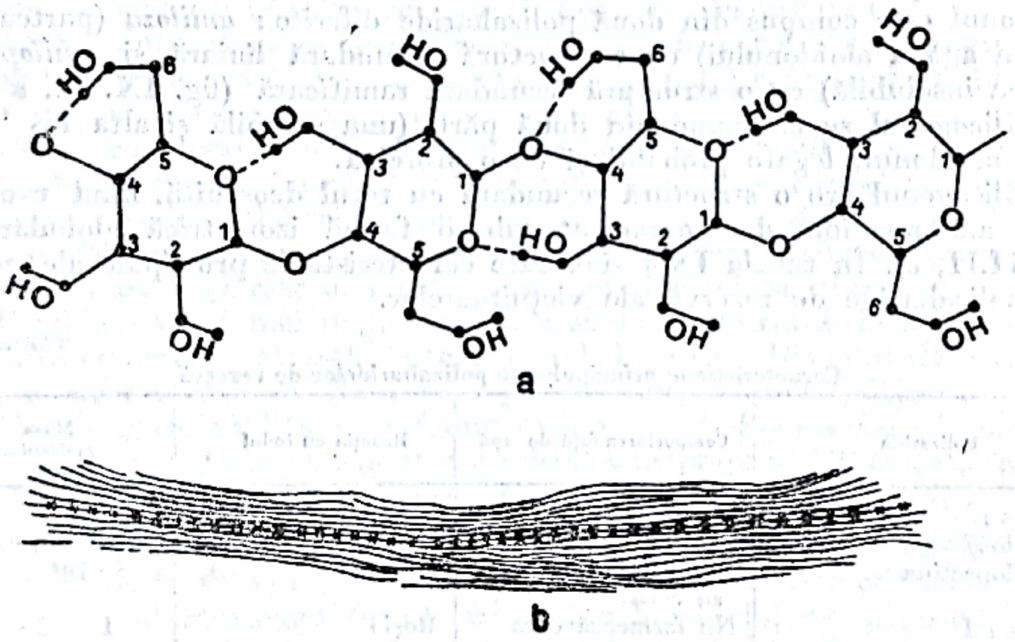


Fig. IX.10. Structura fibrelor de celuloză:
a — aranjamentul ciclurilor glucozidice pe axa fibrei; *b* — o fibră de celuloză.

Celuloza naturală, pură (linters sau de ramie), are un grad de polimerizare de circa 3 000; ea are însă în același timp și o mare capacitate de dispersare, chiar cu ajutorul agenților fizici (moara coloidală, ultrasunet etc.), găsindu-se și în natură sub o varietate mare de omologi cu grad de polimerizare de la 100 la 3 000.

Scanned with OKEN Scanner

Celuloza dă un număr foarte mare de derivați, în special sintetici. Dintre aceștia din urmă, cei mai cunoscuți în chimia coloizilor sînt : *viscoza* și *celofanul* (xantogenați), *nitrocelulozele* (colodiu, fulmicoton, nitrolac), *acetil-celuloza* (celita, celonul etc.) și *sulfit-celuloza* (sub forma leșiilor de spălare de la fabricarea hîrtiei),

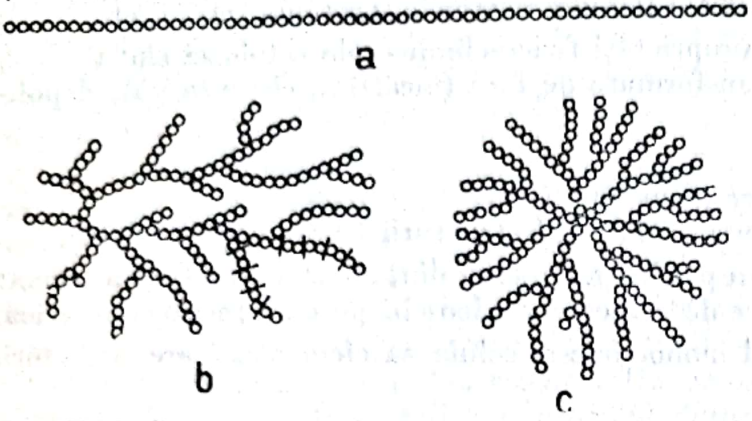


Fig. IX.11. Structura secundară a celor trei dizaharide de rezervă ale organismelor vii :
a — amiloză ; *b* — amilopectina ; *c* — glicogen.

O structură primară (chimică), identică cu a celulozei, o au *amidonul* și *glicogenul*, care sînt rezervele de hidrați de carbon, sau energetice, ale plantelor și animalelor. Dat fiind rolul lor cu totul deosebit în viața plantelor și animalelor, aceste produse sînt solubile, datorită structurii lor secundare (coloide), cu totul deosebite, care le înlesnește transportul prin țesuturi sub formă de soluții, cum și asimilația. Amidonul este compus din două polizaharide diferite : *amiloza* (partea solubilă în apă a amidonului) cu o structură secundară liniară și *amilopectina* (partea insolubilă) cu o structură secundară ramificată (fig. IX. 11, *a* și *b*).

Glicogenul se compune din două părți (una solubilă și alta insolubilă) ca și amidonul, legate probabil și de o proteină.

Glicogenul are o structură secundară cu totul deosebită, fiind ramificat ca și amilopectina, dar organizat sub o formă izometrică globulară (v. fig. XI.11, *c*). În tabela IX.4 sînt date caracteristicile principale ale acestor trei polizaharide de rezervă ale viețuitoarelor.

TABELA IX.4

Caracteristicile principale ale polizaharidelor de rezervă

Polizarida	Comportarea față de apă	Reacția cu iodul	Masa moleculară
Amidon :			
— amiloza	Solubilă	Albastră	$10^4 — 6 \cdot 10^4$
— amilopectina	Insolubilă ; formează cocă	Violetă	$5 \cdot 10^4 — 10^6$
Glicogenul	Nu formează cocă	Roșie	$1 — 2 \cdot 10^6$

§ 4. COMPUȘI MACROMOLECULARI ANORGANICI

Combinațiile anorganice au o capacitate de polimerizare mai redusă decît combinațiile organice, de aceea și numărul compușilor macromoleculari neorganici este mult mai mic.

Se cunosc totuși cîteva clase importante de compuși macromoleculari avînd la bază siliciul, fosforul și sulful. În afara acestor elemente, mai au capacitatea de a forma compuși macromoleculari titanul, vanadiul, cromul molibdenul, wolframul etc.

Scanned with OKEN Scanner

Majoritatea compușilor macromoleculari anorganici sînt heterocatenari, elementul diferit al catenelor fiind de obicei oxigenul. Astfel sînt toți compușii macromoleculari ai siliciului: polioxizii, poliacizii și polisilicații naturali și sintetici care reprezintă clasa cea mai importantă de compuși macromoleculari anorganici.

De asemenea, multe elemente din grupele secundare ale sistemului periodic au tendința specifică de a lega o aceeași moleculă de oxid alcalin cu mai multe molecule de anhidridă, formînd compuși înalt moleculari de forma: $(MoO_3)_x \cdot Me_2O$; $(WoO_3)_x \cdot Me_2O$ etc.

Unii acizi ai fosforului și siliciului, cum și ai unor metale (vanadiu, molibden și wolfram), în formă superioară de valență, au capacitatea de a se uni între ei formînd acizi micști înalt polimerizați, cunoscuți sub numele de *heteropoliacizi* sau polielectroliți anorganici (R. Ripan și colab.).

Trebuie menționați, de asemenea, ca o clasă importantă de compuși macromoleculari și polimerii înalți elemento-organici, cum sînt compușii silico-organici, formați din aceeași catenă principală (lanț siloxanic), ca și polisilicații anorganici simpli.

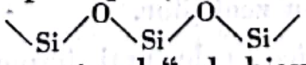
a. **Compușii macromoleculari cu siliciu.** Siliciul fiind cel mai răspîndit element (solid) din natură, combinațiile siliciului cu oxigenul și metalele (silicații) reprezintă clasa cea mai importantă de combinații cunoscute (dintre care marea majoritate sub formă de produși macromoleculari).

Totuși, după calculele geochimice, prin biosferă trece și o cantitate de carbon care în decurs de 13 ani ajunge să egaleze toată cantitatea zăcămintelor din același element acumulate într-un miliard de ani!

De aceea, aceste două elemente, carbonul și siliciul, deși în aparență sînt foarte diferite ca răspîndire și stabilitate chimică, sînt la fel de importante din punct de vedere tehnico-economic. Dezvoltarea producției de polimeri înalți, pe care-i formează carbonul și siliciul, are aceleași perspective de viitor pentru ambele elemente și mai ales pentru combinațiile mixte silico-organice.

Combinația cea mai importantă a siliciului, care stă și la baza formării celorlalte combinații ale sale, este bioxidul de siliciu. Bioxidul de siliciu, pe lîngă o mare stabilitate (fapt care justifică marea lui răspîndire), prezintă și o foarte mare varietate de forme (polimorfism). Polimorfismul bioxidului de siliciu se manifestă atît la starea cristalizată propriu-zisă (cuarț, tridimit, cristobalit etc), cît și la starea amorfă, care se prezintă în tot atît de multe forme (kiselgurul, diatomitul, opalul, calcedonia, agatul, onixul, jaspul etc.).

În cristalele de cuarț și nisip (nisipul este forma microcristalină a cuarțului), cea mai răspîndită formă naturală a bioxidului de siliciu cristalizat, cum și în majoritatea celorlalte forme, ale acestuia, fiecare atom de siliciu este legat de patru atomi de oxigen sub formă tetraedrică. Tetraedrele atomilor de siliciu sînt legate între ele prin punți de oxigen sau „legături siloxanice“ [1]:



sînt cele mai mici „elemente structurale“ ale bioxidului de siliciu și silicaților.

[1] Celelalte două legături de valență ale atomilor de siliciu nefiind în planul schemei, nu sînt reprezentate.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de această structură *primară*, bioxidul de siliciu și silicații posedă și o structură secundară : monodimensională (fibroasă), bidimensională (lamelară) sau tridimensională, după modul cum sînt legate între ele tetraedrele elementare (fig. IX.12).

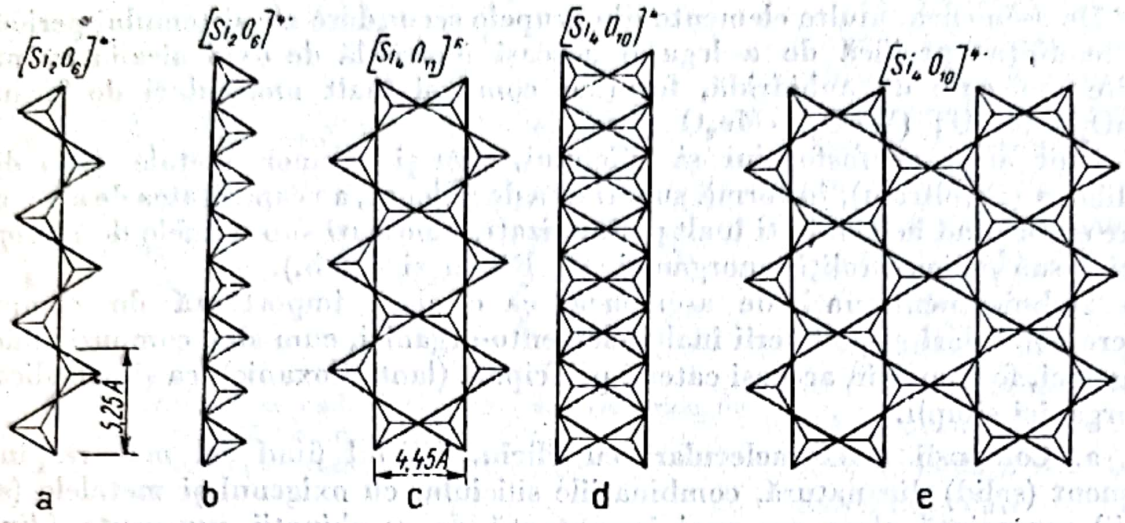


Fig. IX.12. Structura silicaților :
a, b — fibre; *c, d* — lamele; *e* — structură tetraedrică (tridimensională).

Prototipul combinațiilor tridimensionale îl formează însuși cuarțul $(SiO_2)_n$. Polimorfismul și varietatea aproape nelimitată a formelor cristaline ale bioxidului de siliciu și ale silicaților se datorește concatenării tetraedrelor elementare de siliciu, care se leagă prin vîrfurile lor în toate direcțiile spațiului.

Tetraedrele de SiO_4^{4-} au, în formarea structurii silicaților, același rol pe care îl are și carbonul în formarea combinațiilor și polimerilor organici. Acest lucru s-a verificat prin analiza structurală (roentgenografie, electronografie etc.) cît și prin sinteza directă a silicaților, din soluțiile silicaților alcalini solubili, sau din topiturile oxizilor.

Varietatea formelor combinațiilor siliciului crește și mai mult prin adăugarea oxizilor străini, care intră, de obicei, în componența silicaților simpli sau complecși : H_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CuO, Na_2O, K_2O etc.

Cele mai importante combinații naturale ale siliciului pentru chimia coloizilor sînt :

— bioxidul de siliciu ;
— oxizii hidratați ai siliciului (silicea hidratată) ;
— argilele, caolinitice și montmorilonitice ;
— alumosilicații din clasa zeoliților.

Dintre produsele sintetice, cele mai importante sînt :
— silicații de sodiu și potasiu (silicații solubili) ;
— acidul silicic, sub toate cele trei forme cunoscute în stare liberă (acid ortosilicic, metasilicic și disilicic) ;

Scanned with OKEN Scanner

— silicagelul (gelurile uscate și umede ale acidului silicic);
— siloxenul ($Si_6O_3H_6$) și siloxanii;
— sticlele de silicați;
— alumosilicații sintetici, cum sînt permutiții etc.;
— siliconii (polimeri înalți silico-organici) cu legături siloxanice.

Acidul silicic coloidal se formează prin reacțiile de dublu schimb dintre silicații solubili și acizi tari și care se pot efectua în mai multe moduri dînd produși cu structură, cu grad de hidratare și cu masă moleculară diferită.

E. I. Neimark (1956) indică trei metode diferite pentru obținerea acidului silicic și a silicagelului rezultat din acesta:
— reacțiile dintre silicații alcalini și acizii minerali;
— reacțiile dintre silicații alcalini și săruri ușor hidrolizabile (cu reacție acidă): $FeCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$ etc.;
— hidroliza halogenurilor de siliciu, după reacția:

$$SiCl_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\,HCl$$

La aceste metode se mai adaugă două care prezintă aceeași importanță:
— hidroliza esterilor acidului silicic:

$$Si(OCH_3)_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\,CH_3OH,$$

prin care se obține acidul silicic cel mai pur și
— reacțiile de permutație cu cationiți (aplicate și industrial):

$$Na_2SiO_3 + 2HR \longrightarrow 2RNa + H_2SiO_3$$

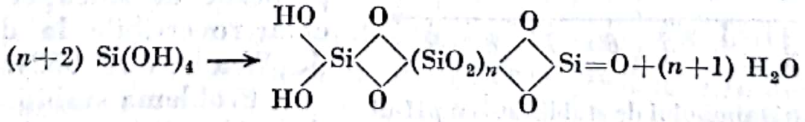
Cu ajutorul ultimei metode s-au obținut soli de acid silicic stabili, cu un conținut de 20—35% SiO_2, care sînt cei mai concentrați soli de acid silicic (M. Bechtold și O. Snyder, 1952).

Prin neutralizarea unei soluții 0,5 m de Na_2SiO_3 cu HCl 2n, se obține o soluție clară de acid silicic care își păstrează stabilitatea timp de 1—2 zile (F. P. Treadwell).

Soluția este formată dintr-un hidrat metastabil al acidului silicic-monomer cu masa moleculară 150 (Zsigmondy și Heyer 1910). După 2—3 zile, soluția începe însă să se transforme prin policondensare după una din schemele:

$$(n+2)\,Si(OH)_4 \longrightarrow HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{Si}{-}O{-}(SiO_2)_n{-}\overset{\overset{O}{\|}}{Si}{-}OH + (n+1)\,H_2O$$

sau



$$(n+2)\,Si(OH)_4 \longrightarrow$$

Dacă la soluția inițială, a monomerului, se adaugă apoi Na_2SiO_3 pînă la virajul fenolftaleinei ($pH = 8{,}5...9$), soluția se tulbură repede și apoi gelatinizează, formînd un gel opalescent (mat sau cu aspect de cretă).

Gelurile obținute prin inversarea modului de lucru de mai sus sînt transparente (sticloase), avînd o structură complet diferită (S. Țilenschi, 1952).

Scanned with OKEN Scanner

Transformările de mai sus ale solilor de acid silicic sînt însoțite, de obicei, și de o creștere importantă a volumului soluției (umflare), datorită marii cantități de apă formată conform reacțiilor de policondensare de mai sus.

Gradul de polimerizare al acidului polisilicic rezultat crește treptat cu timpul. Determinîndu-se viteza de dializă, conform relației (VIII.12) s-a stabilit că după două zile gradul de polimerizare al acidului silicic crește pînă la 8, iar după 14 zile masa moleculară a acidului polisilicic ajunge pînă la $\overline{M}$ = 8 260, aceasta fiind cea mai mare masă moleculară ce s-a determinat pînă acum experimental la acidul polisilicic (H. și W. Brintzinger, 1931).

Un produs pe bază de acid silicic, cunoscut în comerț sub numele de *solul Ludox*, este utilizat în chimia coloizilor ca sol standard pentru determinarea mărimii particulelor produșilor macromoleculari și a coloizilor (v. Cap. IV).

La fel cu gelurile, sînt și două tipuri de soli diferiți de acid silicic. Între acestea nu s-au putut pînă acum stabili alte deosebiri, decît reacția lor chimică — unul fiind acid (pH $\leqslant$ 4,5) și altul alcalin (pH $\geqslant$ 7). Unul din ele (solul alcalin) este electronegativ și se transportă electroforetic la anod, celălalt este electropozitiv, transportîndu-se la catod (R. Becquerel). Domeniul de stabilitate al solilor de acid silicic variază cu natura solului.

Solii acizi sînt stabili în mediul acid (pH = 3), iar cei bazici, în mediu slab bazic. Viteza maximă de gelatinizare se atinge în domeniul intermediar (pH = 5 ... 6)

Datele cunoscute pînă în prezent asupra stabilității solilor de silice sînt foarte contradictorii, deoarece autorii respectivi au lucrat cu soli diferiți.

După Willstätter, cei mai stabili soli sînt cei diluați (circa 0,5% SiO_2) cu un pH = 2 ... 2,5.

Totuși solii alcalini sînt mai stabili decît cei acizi (Kruyt) și, după cum rezultă din fig. IX.13, timpul de gelatinizare al lor poate crește nedefinit prin creșterea pH-ului (concentrația ionilor OH^-).

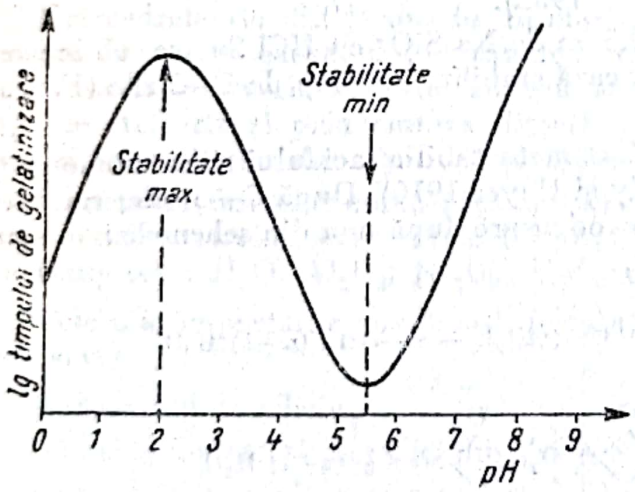


Fig. IX.13. Variația timpului de stabilitate cu pH-ul solilor de acid silicic (după Iler).

Stabilitatea solilor de acid silicic crește odată cu îndepărtarea electroliților străini (dializă). Unele săruri au, însă, și o acțiune stabilizatoare. Printre acestea se numără, îndeosebi, fluorurile. Ionul F^- are, după R. Iler, o acțiune stabilizatoare deosebită. În prezența ionului $[N(CH_3)_4]^+$ pulberile de silicagel pot deveni chiar reversibile la dizolvare (F. J. Walter, 1952).

Problema stabilității solurilor de acid silicic prezintă, pe lîngă importanța teoretică, și o importanță tehnică deosebită. Solii, mai ales concentrați (cu 15—30% SiO_2), au numeroase aplicații tehnice: în industria celulozei și hîrtiei, în industria textilă (fibrele de policaprolactamă), la fabricarea adezivilor, industria materialelor plastice și a cauciucului (ca material de umplutură și accelerator de polimerizare) etc.

Scanned with OKEN Scanner

Instabilitatea acidului silicic și activitatea chimică a sărurilor sale se datoresc, în primul rînd, nesaturării electronice a suprastructurilor. Siliciul, după cum se știe, are numărul de coordinație 6; însă în cazul în care este numai 4- sau 5-coordinat, capătă un exces de sarcini negative care se saturează prin legarea de cationi străini sau ioni de H, de exemplu după reacția (Iler):

$$2Si(OH)_4 \rightarrow Si(OH)_3—O—Si(OH)_3 + H_2O$$

Acest proces duce și la formarea gelurilor de silice care sînt totdeauna active datorită aceleiași nesaturări. Chiar și cele mai stabile geluri de silice, cum este gelul cu compoziția $2SiO_2 \cdot H_2O$ (B. Schwarz, 1927) sînt destul de active datorită nesaturării lor cordinative.

Transformarea solilor de silice într-o fază solidă (gelatinizare, cristalizare) are loc în continuarea polimerizării, petrecîndu-se în două faze diferite (C. B. Hurd, 1938): în prima fază se formează conglomerate mai mari macromoleculare prin legarea tetraedrelor de SiO_4, care în plan dau, de obicei, formații hexagonale (fig. IX.14); în cea de a doua fază, conglomeratele se leagă între ele după o anumită direcție, dînd naștere unui produs macroscopic (gel, coagel, precipitat cristalin etc.).

În cazul silicaților simpli și complecși, o parte din atomii de siliciu se înlocuiesc cu alte elemente: Al, Mg, Ca etc. Această înlocuire mărește nesaturarea, prin diferența de valență, conferind și produșilor rezultați, pe lîngă activitatea capilară (superficială), cum este aceea a silicagelului, și propietăți chimice de permutație și cataliză (v. Cap. XI).

În silicați, pe lîngă radicalii celor trei acizi constatați la formarea solilor și gelurilor de silice (SiO_4^{4-}, SiO_3^{2-} și $Si_2O_5^{2-}$), mai iau naștere și alți radicali complecși ($Si_2O_7^{6-}$, $Si_2O_6^{4-}$, $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{10}^{4-}$, $Si_4O_{11}^{6-}$, $Si_8O_{21}^{10-}$) (v. Cap. XI) (H. I. Remy vol. I, 1960).

Polimerii organo-silicici sînt rezultați din polimerizarea compușilor organo-silicici micromoleculari conținînd oxigen, care se obțin prin hidroliza alchil-silanilor, rezultați, la rîndul lor, prin acțiunea compușilor organo-metalici (Mg, Zn etc.) asupra halogenurilor de siliciu, cum este $SiCl_4$.

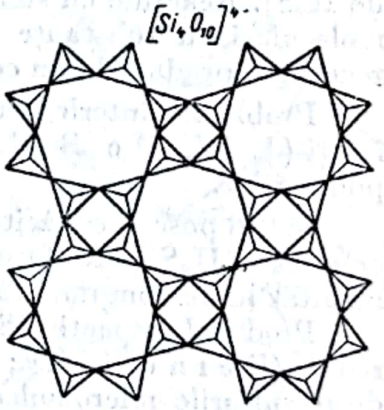


Fig. IX.14. Legarea atomilor de siliciu prin punți siloxanice la formarea produșilor solizi (cristalini), secțiune plană.

Un alchil-halogen-silan, cum este dimetil-diclor-silanul, prin hidroliză, duce succesiv la formarea:

$$2(CH_3)_2SiCl_2 + 3H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)—O—Si(OH)(CH_3)_2 + 4HCl$$

care datorită prezenței oxigenului poate forma mai departe lanțul polimerului cu mai multe punți siloxanice:

$$(n+2)(CH_3)_2SiCl_2 + (n+3)H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2Si(OH)—\left[O—Si(CH_3)_2\right]_n—O—Si(OH)(CH_3)_2 + 2(n+2)HCl$$

Siliconii se obțin sub forme tot atît de variate ca și ceilalți polimeri înalți, organici sau silicici.

Prin înlocuirea radicalilor organici cu alți radicali și alte funcțiuni sau prin schimbarea condițiilor polimerizării și prin tratamente fizico-chimice adecvate se obțin produse lichide, solide, înalt elastice, mono-, bi- și tridimensionale, dintre care unele cu calități superioare celorlalți polimeri (rezistență la variație de temperatură de la —80 la 300°C, stabilitate chimică la acizi, dizolvanți etc.).

Printre proprietățile specifice siliconilor, pe care le posedă numai această clasă de polimeri, sînt :

— stabilitatea mecanică la variația temperaturii, datorită coeficientului mic de temperatură al viscozității soluțiilor și produșilor de siliconi;

— caracterul liofob care le conferă și valori mari ale permitivității dielectrice;

— stabilitate chimică la dizolvanți și reactivi.

Deoarece chimia siliconilor este abia la început, proprietățile lor chimice coloidale sînt mai puțin studiate.

b. **Compuși macromoleculari cu alte elemente.** *Compuși macromoleculari cu sulf.* Capacitatea sulfului elementar de a da polimeri înalți este cunoscută de multă vreme, fiind aplicată la vulcanizarea cauciucului natural și mai tîrziu a elastomerilor sintetici. Rolul sulfului este de a forma legături intercatenare („interlegături") prin intermediul *punților de sulf* (A. A. T r a p e z n i k o v, 1939).

Sulful poate intra în catenele polimerilor, cum este catena poliisoprenului, atît prin reacții de adiție la dubla legătură, cît și prin substituție (cu degajare de H_2S). Reacțiile cu sulful au caracterul tuturor reacțiilor compușilor macromoleculari cu substanțe micromoleculare (la cauciucul natural, de exemplu, reacția se produce la un conținut de numai 0,16% sulf).

Problema interlegăturilor fiind o problemă „vitală" pentru polimerii înalți (J. W. M c B a i n), rolul sulfului este deosebit de important în chimia polimerilor.

Sulful posedă capacitatea de a polimeriza și în combinațiile sale anorganice, cum este H_2S care formează acidul polisulfhidric macromolecular (S_nH_2), rezultat la descompunerea soluțiilor apoase de $Na_2S_2O_3$ cu HCl.

Produsul respectiv (S_nH_2) se prezintă cu un ulei vîscos, cu aspect caracteristic, (D e i n e s, 1929; F e h e r, 1952) mai stabil la căldură și umiditate decît sulfurile micromoleculare. S_nH_2 este un produs macromolecular liniar, anorganic, tipic.

Dacă reacția de mai sus se efectuează în prezența S_2Cl_2, se obțin și polimeri înalți ai acidului politionic :,

$$(HSO_3)_2S_x$$

unde x are valori cuprinse între 20—40.

Compuși macromoleculari cu fosfor. Fosforul are, ca și sulful, capacitatea de a intra în alcătuirea produșilor înalt moleculari organici heterocatenari din

clasa proteinelor. În acești produși macromoleculari, fosforul intră sub forma radicalului fosforic (v. paragraful următor).

Se cunosc și o serie de fosfați metalici (alcalini) înalt moleculari, cum sînt compușii care intră în alcătuirea produșilor desemnați mai de mult sub numele generic de metafosfați.

Astfel, sînt diferitele săruri, ca *sarea lui Graham*, *sarea lui Maddrell*, *sarea lui Kurrol* (H. R e m y) etc.

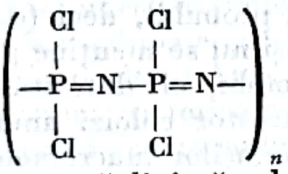
Sarea lui Graham, cea mai cunoscută dintre acestea, se poate formula ca un polimetafosfat de forma $(NaPO_3)_x$, unde x este cuprins între 30 și 90 (G. J a n d e r, 1942). După E. T h i l o (1955), structura acestei combinații ar fi analogă polisilicaților fiind formată din lanțuri de tetraedre de PO_4 neramificate.

În sarea lui Maddrell, care se compune din 36—72 tetraedre de PO_4, aceste unități se concatenează diferit, sub formă de spirală sau linie frîntă, în zig-zag, cu cîte trei tetraedre de fiecare segment. Sarea lui Kurrol, care are o compoziție chimică identică, se poate obține sub două forme, una din ele fiind lamelară cu tetraedre de PO_4 legate sub formă de inele (E. Thilo). Acest ultim produs posedă și proprietăți permutitice.

Toate produsele menționate, îndeosebi sarea lui Graham, au aplicații tehnice importante (coagulant, detergent, solubilizator etc.), asemănătoare agenților activi de suprafață (J. A l e x a n d e r).

Trebuie menționat că produsul comercial cu același nume conține cu 10—40% mai mult Na_2O decît cantitatea stoechiometrică corespunzătoare formulei chimice cu scopul de a-i conferi, în soluție, o reacție neutră sau slab alcalină (sarea respectivă fiind acidă).

Prin polimerizarea PCl_5, în prezența NH_4Cl, se obține produsul :



cu o structură liniară, elastică, cunoscut și sub denumirea de *cauciuc anorganic*.

Compuși macromoleculari cu vanadiu. Vanadiul formează produși macromoleculari analogi produșilor fosforului. Hidrosolii de V_2O_5 sînt primii soli cu particule anizometrice cunoscuți prin studiul direct al particulelor respective (H. F r e u n d l i c h, 1915).

Explicația acestei anizometrii stă tocmai în concatenarea radicalilor acidului vanadic ca și în ceilalți produși macromoleculari (fig. IX.15).

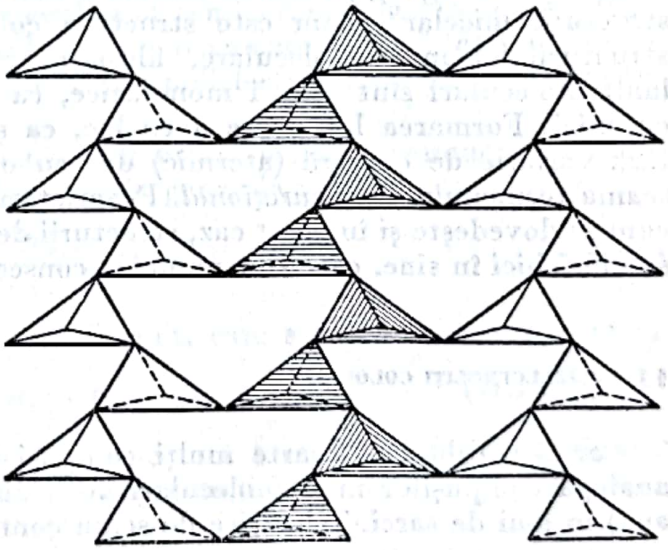


Fig. IX.15. Concatenarea tetraedrilor VO_4 la formarea particulelor macromoleculare de V_2O_5 coloidal. Cel de-al patrulea atom de O al tetraedrelor (deasupra și sub planul figurii) nu se leagă de alte tetraedre.

Scanned with OKEN Scanner

Elementul structural este și în acest caz tetraedrul VO_4 care se leagă sub formă de catene liniare (prin cîte două punți de oxigen de fiecare tetraedru), dar și în plan după a treia direcție (prin cîte o singură punte de oxigen).

Solii de V_2O_5 se obțin prin peptizarea cu HNO_3 sau HCl a V_2O_5; au o culoare roșie închisă caracteristică și sînt foarte stabili și reversibili la evaporare. Particulele de $(V_2O_5)_x$, fiind foarte mici (la limita inferioară a domeniului coloidal), devin vizibile la ultramicroscop numai după o oarecare învechire (prin îmbătrînire pot deveni vizibile și la microscopul obișnuit).

Produși asemănători acizilor silicic, fosforic și vanadic formează și TiO_2 MoO_3, WO_3, ZrO_2 cum și alți oxizi, îndeosebi ai metalelor din subgrupele secundare ale sistemului periodic în forma lor superioară de valență.

Astfel, prin dizolvarea $TiCl_4$ și dializa se obține o soluție coloidă de acid titanic foarte concentrată (W i n t g e n, 1936), asemănătoare solilor concentrați înalt moleculari de acid silicic.

MoO_3 și WO_3 au capacitatea de a se lega de o moleculă de oxid metalic (de exemplu, oxizi alcalini), în proporție mai mare decît cea stoechiometrică, ajungînd pînă la formarea de produși înalt moleculari cu formula generală $(MoO_3)_xMe_2O$ și $(WO_3)_xMe_2O$.

Existența acestor polimeri și trecerea lor în stare coloidă pune din nou problema „liofiliei" discutată în introducerea acestui capitol.

Majoritatea oxizilor metalici amintiți sînt insolubili sub formă cristalină. Transformarea lor în stare coloidă este legată de o schimbare fundamentală a structurii lor. Toți produșii respectivi sînt, în stare coloidă, amorfi și particulele lor au o formă anizometrică, majoritatea constînd din lanțuri, de micromolecule, de cele mai multe ori neramificate. Este foarte probabil, deci (dacă nu chiar absolut sigur), că starea coloidă a acestor produși nu se menține printr-o structură micelară, cum este structura coloizilor liofobi, ci datorită însăși structurii lor macromoleculare, fibroase. Soluțiile acestor coloizi anorganici înalt moleculari sînt soluții monofazice, ca și ale produșilor macromoleculari organici. Formarea lor poate avea loc, ca și formarea soluțiilor de polimeri, fără variație de căldură (atermic) dar cu o creștere de entropie sensibilă pe seama termenului *configurațional*. Proprietățile solilor liofili sînt datorite, după cum se dovedește și în acest caz, structurii deosebite a acestor soli și nu liofiliei sau liofobiei în sine, care sînt numai o consecință a acestor structuri.

§ 5. POLIELECTROLIȚI COLOIDALI

a. **Generalități.** Foarte mulți compuși macromoleculari au proprietatea analogă compușilor micromoleculari de a disocia în mediile polare (în special apa) în ioni de sarcini electrice de semn contrar.

Acești electroliți macromoleculari, numiți și *polielectroliți* (J. S t a u f f), pe lîngă însușirile comune ale electroliților capătă și o serie de proprietăți specifice — coloidale, care se studiază aici în mod deosebit, fiind foarte importante pentru toate comportările și aplicațiile coloizilor macromoleculari.

Scanned with OKEN Scanner

Polielectroliții disociază după schema generală

$$P_i X_i = P_i^{i+} + iX^-$$

unde P_i^{i+} este un ion macromolecular, numit *macroion* și X^- un ion micromolecular numit *contraion*. Întrucît cel mai important contraion al electroliților macromoleculari este *protonul*, polielectroliții se subîmpart în mod analog electroliților în :

— *donori* de protoni (cu grupe COOH, SO_3H, PO_4H);
— *acceptori* de protoni (cu grupe NH_2, NH, N etc.),
— *polielectroliți amfoteri*.

Recunoașterea polarității ionilor respectivi se face ca și la coloizii liofobi prin electroforeză.

De asemenea, polielectroliții se mai împart în polielectroliți *organici* (dintre care cei mai cunoscuți sînt *proteinele*) și *anorganici* printre care se numără *poliacizii* Si, P, V, Mo, W și unii *heteropoliacizi* provenind de la aceleași elemente chimice.

Majoritatea polielectroliților fiind substanțe proteice, se vor descrie, ca exemplu, aceste substanțe, considerațiile făcute fiind valabile și pentru ceilalți polielectroliți.

Cele mai importante proprietăți chimico-coloidale speciale ale polielectroliților și proteinelor sînt : presiunea osmotică, difuziunea luminii, viscozitatea și potențialul electrochimic-coloidal.

Toate aceste proprietăți, care sînt proprietăți generale ale coloizilor, se manifestă într-un mod special la polielectroliți, datorită structurii și sarcinilor polielectrice, deosebite.

b. **Presiunea osmotică. Echilibrul de membrană.** *Presiunea osmotică* are valori diferite după cum electrolitul se găsește în una și aceeași soluție sau este separat de o altă soluție printr-o membrană semipermeabilă. În acest ultim caz, presiunea osmotică a polielectroliților are o valoare diferită, care se stabilește în urma fenomenului specific solilor de polielectroliți, numit *echilibru de membrană* sau *echilibrul Donnan*.

În soluțiile ideale sau în cele cu o comportare ideală, presiunea osmotică urmează, cum s-a arătat în Cap. III, relația generală :

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln (1 - N_2) \qquad \text{(III.7)}$$

corespunzătoare legii generalizate a lui Raoult, care se aplică acestor soluții :

$$a_i = n_i. \qquad \text{(II.16.Anexă)}$$

În soluțiile neideale, nemaifiind respectată această relație, presiunea osmotică se poate scrie într-un mod analog ecuației de stare a gazelor reale sub următoarea formă generală :

$$\pi = \frac{c_g}{M} RT + B^* c_g^2 + \ldots \qquad \text{(III.10)}$$

unde c_g este concentrația gravimetrică.

Scanned with OKEN Scanner

Notînd mai departe cu:

M_2 — masa moleculară a macroionului unei soluții de polielectrolit;

z_2, z_3 — valența macroionului și a contraionului respectiv;

m_2, m_3^0 — concentrația (molară) macroionului și a contraionului respectiv, corespunzătoare concentrației $c_g = 0$ ($m_2 = 0$);

f_2, f_3 — coeficienții de activitate ai aceloraşi ioni;

și apoi mărimile derivate:

$$\beta_2 = \ln f_2;$$

$$\beta_3 = \sum_i z_i \ln f_3;$$

$$\beta_{22} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial m_2}$$

$$\beta_{33} = \sum_i \frac{z_{3i}\, \partial \ln f_3}{\partial m_3}$$

$$\beta_{23} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial m_3}$$

se ajunge prin dezvoltarea în serie Taylor a ecuației (III.10) la următoarea relație a presiunii osmotice a soluțiilor de polielectroliți:

$$\frac{\pi}{c_g} = \frac{RT}{V}\left[\frac{1}{M_2} + \frac{1}{2M_2^2}\left(\frac{z_2^2}{2m_3^0} + \beta_{22} - \frac{(\beta_{23})^2 m_3^0}{2 + \beta_{33} m_3^0}\right) c_g\right]. \qquad \text{(IX.28)}$$

Această relație, stabilită inițial de G. Scatchard (1946), pentru soluțiile de proteine, a fost verificată apoi la toți polielectroliții.

Cel de-al doilea termen din membrul al doilea al relației (IX.28) corespunde coeficientului virial B^* din relația (III.10) și redă în același timp coeficientul unghiular al dreptei $\frac{\pi}{c_g} - c_g$ (variația raportului $\frac{\pi}{c}$ cu c).

Parametrul β_{23}, din aceeași relație, se determină din ecuația echilibrului Donnan, iar β_{33} și β_{22} se pot determina, respectiv, în absența macroionului ($m_2 = c_g = 0$) și în prezența unui exces foarte mare de electrolit (contraioni), cînd restul termenilor din paranteza (IX.28) se anulează. Se observă, de asemenea, că pentru $c_g \longrightarrow 0$ relația (IX.28) se transformă în relația van't Hoff (III.6).

Echilibrul de membrană este starea de echilibru specială în care ajung soluțiile polielectroliților, despărțite printr-o membrană semipermeabilă de soluția unui electrolit simplu, micromolecular, din cauza membranei care oprește difuziunea macroionilor.

Considerînd un asemenea sistem, reprezentat schematic în fig. IX.16, se observă că, în timp ce la un sistem în care toți ionii sînt difuzibili, echilibrul final corespunde unei concentrații egale a tuturor ionilor de ambele părți ale membranei, în sistemul considerat, de partea membranei unde se află macroionul, concentrația ionilor de același semn cu al macroionului va fi totdeauna mai mică.

Scanned with OKEN Scanner

Micșorarea concentrației și a presiunii osmotice corespunzătoare se determină pe baza relației de echilibru termodinamic stabilită de F. Donnan (1911) și cunoscută sub numele de echilibru Donnan. Această relație nu exprimă

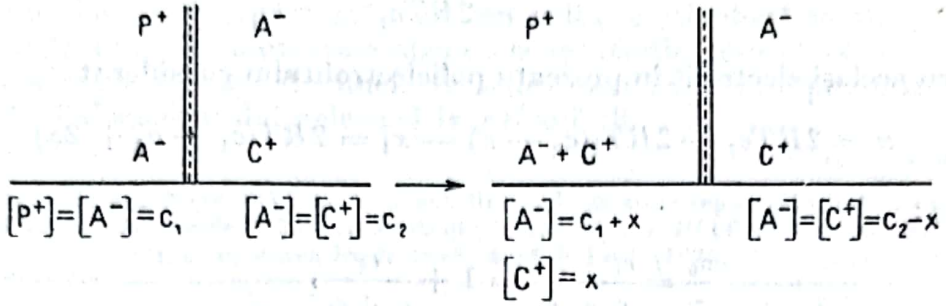


Fig. IX.16. Schema echilibrului de membrană:
P^+ — macroion; A^-, C^+ — ioni simpli micromoleculari.

altceva decît condiția generală de echilibru termodinamic (II.36, Anexă) aplicată cazului de față. Conform acestei relații:

$$\mu_1 = \mu_2$$

sau

$$\mu_0^A + \mu_0^C + RT(\ln a_{A'} + \ln a_{C'}) = \mu_0^A + \mu_0^C + RT(\ln a_{A''} + \ln a_{C''})$$

unde indicii A′, C′ și A″, C″ reprezintă ionii electrolitului difuzibil, respectiv de o parte și de alta a membranei. După simplificare, relația de mai sus devine:

$$a_{A'}\, a_{C'} = a_{A''}\, a_{C''} \qquad \text{(IX.29)}$$

de unde aplicînd și relația $a_i = c_i$ (II.16) din Anexă se obține:

$$c_{A'}\, c_{C'} = c_{A''}\, c_{C''}$$

respectînd condițiile necesare pentru valabilitatea relației menționate.

Înlocuind în această ecuație valorile reale ale concentrațiilor, după stabilirea echilibrului:

$$c_{A'} = c_1 + x;\ c_{C'} = x;\ c_{A''} = c_2 - x;\ c_{C''} = c_2 - x$$

unde c_1 și c_2 sînt concentrațiile inițiale, de o parte și de alta a membranei, se obține rezolvînd ecuația (IX.29) următoarea relație:

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \qquad \text{(IX.30)}$$

Din ultima relație se deduce pentru raportul concentrațiilor de o parte și de alta a membranei:

$$\frac{(c_2 - x)}{x} = 1 + \frac{c_1}{c_2},$$

care arată că în exteriorul soluției de polielectrolit, concentrația electrolitului micromolecular este totdeauna mai mare decît în soluția polielectrolitului cu cîtimea $\frac{c_1}{c_2}$.

Scanned with OKEN Scanner

Tot astfel se deduce și *coeficientul de creștere a presiunii osmotice.* Pe baza relației (III.6) a lui van't Hoff se deduce pentru soluția unui electrolit binarin ca atare (1 : 1), disociat total :

$$\pi_0 = 2RTc_1$$

și pentru același electrolit în prezența polielectrolitului considerat :

$$\pi = 2RTc_1 - 2RT[(c_2 - x) - x] = 2RT(c_1 - c_2 + 2x)$$

de unde :

$$\frac{\pi_0}{\pi} = \frac{c_1 + 2c_2}{c_1 + c_2} = 1 + \frac{c_2}{c_1 + c_2}, \qquad \text{(IX.31)}$$

care arată că presiunea osmotică a polielectrolitului, în absența membranei semipermeabile, este totdeauna mai mare cu cîtimea $\frac{c_2}{c_1 + c_2}$ decît presiunea în prezența membranei.

Se va observa că presiunea osmotică π_0 care s-a raportat mai sus la presiunea π a polielectrolitului, este presiunea *absolută* pe care ar avea-o soluția aceluiași polielectrolit față de dizolvantul său ($c_2 = 0$).

În cazul unui electrolit simplu, *micromolecular*, această presiune „absolută" ajunge în urma egalizării concentrației, prin difuziune, la valoarea finală zero în timp ce în cazul echilibrului de membrană și tocmai în aceasta constă esența fenomenului : *presiunea finală nu ajunge nici la valoarea zero și nici la valoarea* π_0, ci la valoarea π mai mică decît π_0 cu cantitatea care s-a calculat mai sus, pentru o soluție *ideală.* În cazul soluțiilor neideale se ajunge la o relație asemănătoare, dar mai complicată.

Pe lîngă concentrația și presiunea osmotică, echilibrul de membrană mai conduce și la o a treia caracteristică, specifică acestui echilibru, *potențialul electrochimic de membrană.*

Potențialul de membrană, electrochimic, decurge implicit din inegalitatea concentrației, ca și presiunea osmotică fiind, de fapt, potențialul unei pile de concentrație formată pe baza diferenței menționate x a concentrației, de o parte și de alta a membranei.

Expresia matematică a acestui potențial decurge direct din relația forței electromotoare a pilelor de concentrație, potențialul de membrană fiind egal și de semn contrar forței electromotoare respective, sau, conform relației cunoscute (N e r n s t) :

$$-\Delta\psi = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{a_{A'}}{a_{A''}} = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{a_{C'}}{a_{C''}}. \qquad \text{(IX.32)}$$

Potențialul de membrană, spre deosebire de presiunea osmotică, nu se manifestă direct, în prezența membranei, deși concentrațiile globale sînt diferite de o parte și de alta a membranei, deoarece de fiecare parte a acesteia numărul sarcinilor pozitive este egal, la echilibru, cu numărul sarcinilor negative —

Scanned with OKEN Scanner

sistemul fiind totdeauna în echilibru din punct de vedere electric ca și din punct de vedere termodinamic.

Potențialul de membrană, dat de relația (IX.32) se poate determina numai dacă se măsoară separat potențialul de electrod al fiecărei soluții (semielement), în parte, sau dacă se îndepărtează membrana dintre cele două soluții și se măsoară direct forța electromotoare a pilei cu concentrația respectivă.

În tabela IX.5 sînt date unele rezultate ale măsurării potențialului de membrană al clorhidratului gelatinei la *p*H diferit.

TABELA IX.5

Potențialul de membrană (în mV) al unei soluții 1% de gelatină separată, printr-o membrană semipermeabilă, de o soluție de HCl cu concentrația variabilă (cm³ HCl 0,1n /100 cm³ soluție gelatină în starea izoelectrică) după J. Loeb (1924)

ml HCl 0,1 n la 100 ml gelatină 1%	1	2	4	6	8	10	12,5	15,0	20	30	40	50
$\Delta\psi_{exp}$	24,7	31,0	34,5	34,5	27	25,8	18,8	14,0	7,6	5,9	4,1	2,3
$\Delta\psi_{calc}$	24,0	32,0	33,0	32,5	25	24,5	16,5	11,2	6,4	4,8	3,7	2,1

Potențialul de membrană $\Delta\psi$ al tuturor proteinelor și al celorlalți polielectroliți variază cu *p*H-ul din cauza schimbării numărului de sarcini. De aceea, pe măsurarea potențialului de membrană se bazează una din cele mai importante metode de determinare a sarcinii (z) a polielectroliților.

În tabela IX.6 sînt date valorile sarcinii aparente (valența macroionilor) ale carboxi-hemoglobinei ($M = 67\,000$) la diferite concentrații c sau tării ionice ($J = \Sigma m_i z_i^2$). Valorile s-au calculat după o relație dedusă de A d a i r și A d a i r (1940):

$$z = 0{,}00425\ MJ\left(\frac{\Delta\psi}{c}\right)_{c\to 0} \qquad \text{(IX.33)}$$

TABELA IX.6

Valența aparentă a macroionilor de carboxi-hemoglobină la două tării ionice J

	*p*H	6,03	6,60	7,41	8,04	9,11	9,95
$J = 0{,}1$	z	+0,3	—1,9	—4,0	—6,4	—12,7	—16,4
$J = 0{,}02$	*p*H	6,28	6,77	7,46	7,79	10,0	
	z	+2,2	+1	—1,6	—2,9	—11,3	

c. Conductivitatea. Efectul Tyndall și viscozitatea. Datorită polarității lor, toți polielectroliții sînt, în general, solubili în apă, spre deosebire de compușii macromoleculari neutri care sînt numai în mod excepțional solubili în apă (de exemplu alcoolul polivinilic, glicogenul, dextranul și amilaza).

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile apoase ale polielectroliților posedă o conductibilitate electrică caracteristică, care scade cu permitivitatea dielectrică a mediului, ca și conductibilitatea electroliților tari, în urma fenomenului de *asociere* a ionilor, deși din punct de vedere chimic-termodinamic polielectroliții sînt acizi slabi și baze slabe.

În cîmpuri electrostatice puternice, conductibilitatea polielectroliților crește, prin participarea la transport a asociatelor ionice.

Conductibilitatea polielectroliților anizometrici (fibroși, laminari etc.), cum sînt polifosfații (cilindri lungi), acidul grafitic (particule plate), bromura de cetil-trimetil-amoniu (săpun), timonucleatul de sodiu etc. are valori mai mari după direcțiile longitudinale ale particulelor decît după cele transversale. Acest efect al conductibilității polielectroliților, numit *anizotropia conductivității*, s-a verificat prin măsurarea conductivității particulelor supuse unui gradient de curgere (de exemplu în viscozimetrul Couette) după trei direcții diferite : paralel cu gradientul de curgere, paralel cu direcția de curgere și perpendicular pe planul de curgere (K. H e c k m a n n ș.a. 1933).

Efectul Tyndall al soluțiilor de polielectroliți are aceeași însemnătate pentru cunoașterea acestor sisteme ca și pentru toate sistemele coloide, deoarece, cu ajutorul datelor optice, difuziometrice, se pot determina caracteristicile cele mai importante ale macroionilor respectivi : mărimea, forma, volumul, flexibilitatea etc.

Difuziunea luminii fiind datorită, cum s-a arătat în Cap. IV, fluctuațiilor concentrației sau a numărului de particule, cînd aceste particule sînt încărcate electric, fluctuațiile se modifică în raport cu sarcinile respective și odată cu ele se modifică implicit și efectul de difuziune.

Calculul coeficientului de difuziune al soluției de polielectroliți ($\Re$ sau H din relațiile stabilite în Cap. IV) devine mai dificil în acest caz, așa cum s-a arătat, din cauza numărului mare de componente ale sistemului (minimum 3) și a formei macroionilor care poate fi foarte diferită și variabilă chiar la una și aceeași soluție, după condițiile în care se găsește soluția respectivă.

Plecînd de la o relație mai veche a lui Z e r n i c k e (1915), pentru difuziunea sistemelor cu mai multe componente :

$$R_{90^\circ} = K \frac{\sum_{ij} \psi_i \psi_j A_{ij}}{(a_{ij})}$$

în care $\psi_{i,j}$ sînt incrementele refractometrice ale componentelor i și j, iar a_{ij} este determinantul coeficienților :

$$a_{ij} = \partial \ln \frac{a_j}{m_j} = \partial \ln \frac{a_i}{m_i}$$

iar A_{ij} este cofactorul determinantului termenului a_{ij} (activitatea) sau determinantul rezultat prin suprimarea din determinantul a_{ij} a liniilor și coloanelor care-l conțin pe a_{ij} ; de asemenea notînd cu

$$K' = 2\,000\,\pi^2 \frac{n_0^2}{N_L \lambda^4} = \frac{1\,000\,K}{\frac{dn}{dc_2^2}},$$

se ajunge la o relație pentru sistemele cu trei componente cum sînt cele mai simple soluții ale polielectroliților, de formă analogă relației (IX.28) a lui Scatchard a presiunii osmotice, fie :

$$\frac{H_{c^2}}{\tau} = \frac{1}{M_2} + \frac{1000}{M_2^2}\underbrace{\left(\frac{z_2^2}{2m_3} + \beta_{22} - \frac{\beta_{23}^0 m_3^0}{2 + \beta_{33}^0 m_3}\right)}_{B} c_2 . \qquad \text{(IX.28a)}$$

Conform acestei relații, abaterile coeficientului de difuziune de la valoarea corespunzătoare unei soluții obișnuite (cu două componente) sînt cu atît mai mari cu cît suma (B) din paranteza relației (IX.28 a) este mai mare. În fig.IX.17 este reprezentată (după D o t y și E d s a ll, 1951) variația factorului (B) cu valența z și tăria ionică J a electroliților la patru tării ionice diferite ($J_1 = 10^{-3}$; $J_2 = 10^{-2}$; $J_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$; $J_4 = 0{,}183$).

După cum rezultă din figură, sarcina macroionului influențează cel mai mult difuziunea luminii la tării ionice mici (și m_3 mic), ceea ce se explică foarte bine, deoarece la aceste tării ionice macroionii nemai fiind ecranați se resping energic și creează în jurul lor un spațiu interzis.

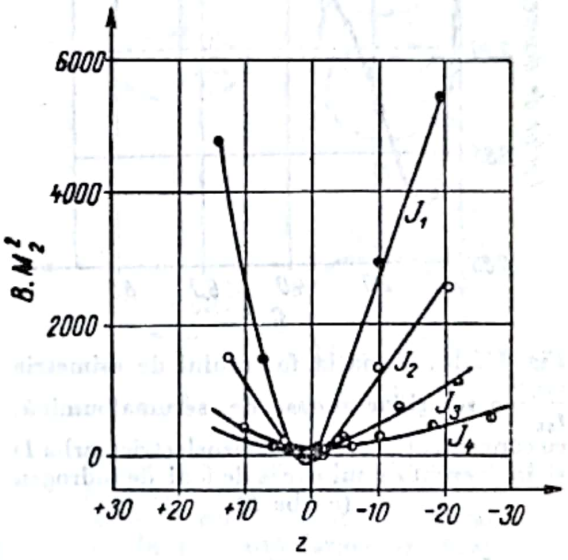


Fig. IX.17. Abaterile factorului B sau a coeficientului de difuziune al soluțiilor unui polielectrolit (serumalbumină) cu tăria ionică J și valența macroionului z, corectată prin scăderea sarcinilor ionilor Cl^- din sarcina totală.

Intensitatea luminii difuzate va depinde, în acest caz, numai de interferențele exterioare ale particulelor și de unghiul de observație 0, sistemul comportîndu-se în ansamblul său ca și un cristal la care difuziunea este, cum se știe, foarte mică sau chiar neobservabilă.

Acest efect al tăriei ionice se poate constata și din variația disimetriei difuziunii ($I_{135°}/I_{45°}$) cu concentrația. În fig. IX.18 este reprezentată (după determinări efectuate de O s t e r, D o t y și Z i m m în 1947) această variație la soluțiile apoase ale serumalbuminei în prezența unui electrolit (ioni de hidrogen) la punctul izoelectric. Același efect se observă și pe curbele funcției de difuziune (Kc/I_{90}) nereprezentate în figură. Efecte asemănătoare s-au constatat și la virusul mozaicului tutunului și alte proteine.

Viscozitatea soluțiilor de polielectroliți are aceeași importanță pentru studiul și aplicațiile acestor sisteme ca și difuziunea luminii. Determinarea viscozității, viscozimetria, are în plus avantajul de a fi metoda de analiză fizico-chimică cea mai comodă în acest scop.

Pe lîngă cele arătate în Cap. III referitor la acțiunea electroliților asupra viscozității este necesar să se adauge și faptele noi determinate de mărimea deosebită a macroionilor.

Scanned with OKEN Scanner

Efectele produse asupra viscozității de către adaosurile de electroliți, prin deshidratare și asociere se complică în cazul polielectroliților prin acțiunea sarcinilor proprii ale macroionilor respectivi.

Cele mai importante efecte se constată și în acest caz la polielectroliți liniari, fibroși.

Astfel, majoritatea polielectroliților fibroși au o comportare unică la variația viscozității cu concentrația, și anume viscozitatea acestor sisteme speciale *scade* cu concentrația.

După cum rezultă din fig. IX.19, viscozitatea polielectrolitului respectiv (bromură de polivinil-butil-piridium) scade foarte mult cu concentrația tinzînd spre o valoare minimă constantă în soluțiile concentrate.

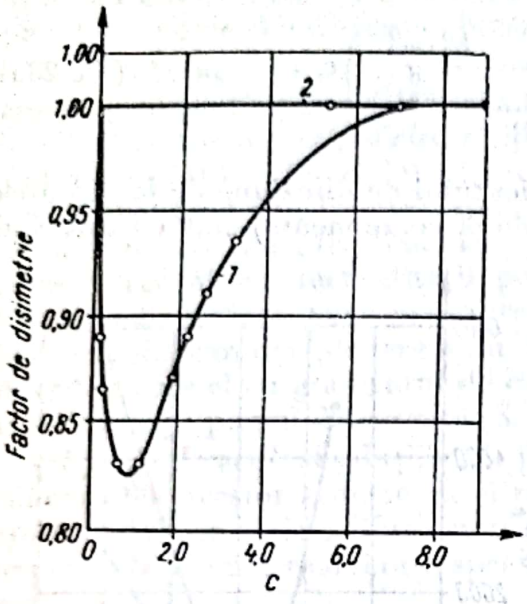


Fig. IX.18. Variația factorului de asimetrie $\frac{I_{135°}}{I_{45°}}$ a soluțiilor apoase de serumalbumină, cu concentrația, la punctul izoelectric (curba *1*) și în prezența unui exces de ioni de hidrogen (curba *2*).

Explicația foarte simplă a acestui efect deosebit este schimbarea formei particulelor, care se transformă în soluție concentrată din fibroasă liniară (fig. IX.20,*a*) în formă izometrică de ghem (fig. IX.20,*c*) prin atracția și legarea electrostatică între ele, a radicalilor ionici, proprii (fig. IX.20,*b*).

La concentrații mici, contraionii fiind eliberați și trecuți în soluție, ghemele macroionilor se destind prin respingerea sarcinilor proprii, de același semn.

Polimerii înalți fibroși neutri nu au o asemenea comportare. Viscozitatea polimerilor fibroși neutri crește cu concentrația, în mod normal, ca și viscozitatea sferocoloizilor în general.

Electroliții (simpli, micromoleculari) influențează foarte mult viscozitatea soluțiilor de polielectroliți, după modul cum sînt legați direct (sub formă de contraioni) sau acționează numai de la distanță, din mediul înconjurător.

În general, ghemele de polielectroliți fibroși se comportă ca un sistem Donnan determinat de echilibrul de membrană dintre interiorul ghemelor și exterior, separat prin stratul de contraioni, intermediar. Se creează astfel un potențial de membrană în vecinătatea macroionilor, variabil cu concentrația și cu *p*H-ul, care reglează toate proprietățile, inclusiv cele viscozimetrice, ale polielectrolitului respectiv.

Variația viscozității reduse cu concentrația după R. M. Fuoss (1948) este redată prin relația :

$$\frac{\eta_{sp}}{c_g} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c_g}} \qquad \text{(IX.34)}$$

în care constanta B este un „factor de ecranare" a contraionilor din interiorul ghemelor de mai sus, A fiind o altă constantă, stabilită empiric.

Scanned with OKEN Scanner

Din cauza schimbărilor de formă ale particulei, relațiile dintre masa macromoleculară medie și viscozitate se schimbă, de asemenea, la polielectroliți cu starea mai mult sau mai puțin disociată a acestora.

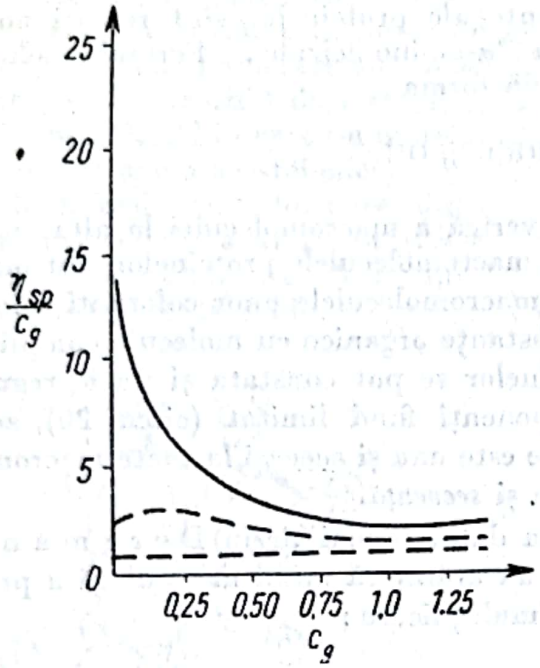


Fig. IX.19. Variația indicelui de viscozitate al bromurii de polivinil-butil-piridiniu în soluție apoasă simplă și în prezența KBr (curbele întrerupte), după determinările lui Strauss și Fuoss.

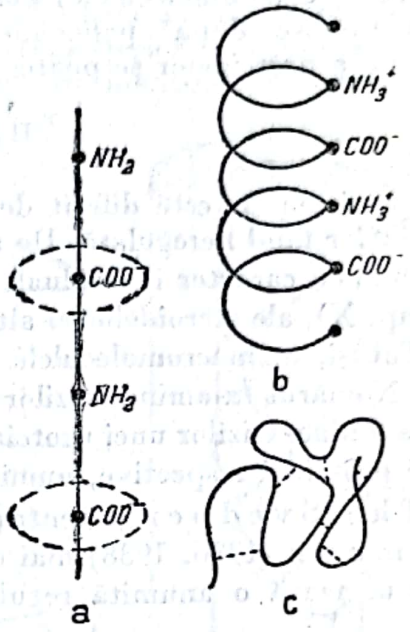


Fig. IX.20. Forma destinsă (fibroasă) a unui lanț polipeptidic (*a*) și forma răsucită în spirală (*b*). În (*c*), altă formă de legare „internă", mai puțin regulată (ghem).

Acest efect foarte important al disocierii se transmite în special asupra exponentului α din relația generală (III.21) (F l o r y, M a r k și H o u w i n k) și de care trebuie să se țină seamă la determinările de mase macromoleculare pe cale viscozimetrică. În mod cu totul general, α are valoarea 1 la polielectrolitul nedisociat și crește cu ionizarea pînă la valoarea maximă 1,8—2.

Considerațiile semicantitative, făcute pînă acum asupra proprietăților generale ale soluțiilor de polielectroliți, se lărgesc și se completează treptat pe măsură ce aceste fenomene sînt mai bine studiate experimental.

§ 6. PROTEINELE; POLIELECTROLIȚII AMFOTERI

a. Proprietăți și structură. Proteinele sînt clasa cea mai importantă de polielectroliți amfoteri. Caracterul amfoter al proteinelor se datorește prezenței simultane în molecula lor, a grupelor acide (COOH) și bazice (NH_2), proteinele fiind, din punct de vedere funcțional, poliamide naturale ale α-amino-acizilor. Poliamidele sintetice ale α-amino-acizilor se numesc *polipeptide*, iar legătura amidică a acestora se numește legătură *peptidică*.

Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de celelalte poliamide sintetice, care au mase moleculare cuprinse între 10^4 și $23 \cdot 10^3$, polipeptidele, ca și proteinele, au mase moleculare începînd de la cîteva mii pînă la cele mai mari valori (v. tabela II.7) cunoscute la substanțele macromoleculare.

Verigile (submoleculele) componente ale proteinelor sînt resturi amino-acide rămase după policondensarea α-amino-acizilor. Formula chimică generală a proteinelor se poate scrie sub forma

$$H\,[HNCH(R)CO]_j\,OH$$

unde radicalul R este diferit de la o verigă a macromoleculei la alta, catena proteinelor fiind neregulată. De aceea, macromoleculele proteinelor sînt macromolecule cu caracter individual, ca și macromoleculele unor coloranți coloidali (v. Cap. X), ale steroidelor și altor substanțe organice cu molecule complicate.

Totuși, în macromoleculele proteinelor se pot constata și unele regularități. Numărul α-amino-acizilor componenți fiind limitat (circa 20), succesiunea amino-acizilor unei proteine date este una și aceeași la toate macromoleculele proteinei respective, numindu-se și *secvență*.

The Svedberg, pentru prima dată, și mai tîrziu Bergmann și Niemann (1936, 1938) mai exact, au arătat că masa moleculară a proteinelor urmează o anumită regulă de multiplicare:

$$M = \mathfrak{M}\ 17\,600 \qquad \text{(IX.35)}$$

unde $\mathfrak{M} = (2^m \cdot 3^n)\ (2^{m'} \cdot 3^{n'})$ m, n, m' și n' fiind întregi (m', n' pot fi și zero).

Datorită acestei regularități, proteinele se compun, în general, dintr-un număr mult mai redus de fracțiuni monodisperse față de alte sisteme polidisperse și se pot separa în fracțiuni independente foarte pure, cărui fapt se datorește și marea lor specificitate bio-fiziologică.

Pe lîngă structura chimică polipeptidică, care este numită uneor structură primară, proteinele mai posedă și o structură secundară (fig. IX.21), care constă din formele diferite ce le pot lua catenele polipeptidice: spirale, țesături, gheme, în urma formării legăturilor intramoleculare (de obicei punți de hidrogen). În țesuturile animale și vegetale, constitute din proteine, macromoleculele se leagă între ele în mod diferit, dînd naștere unui al treilea fel de structură, numită *structură terțiară*. Formele cele mai obișnuite ale structurii terțiare sînt: forma *fibrilară* (gelatina, fibrina, miozina, cheratina, fibrinogenul), forma *globulară* (ovalbumina, lactoglobulina și majoritatea proteinelor fibrilare în prezența electroliților concentrați).

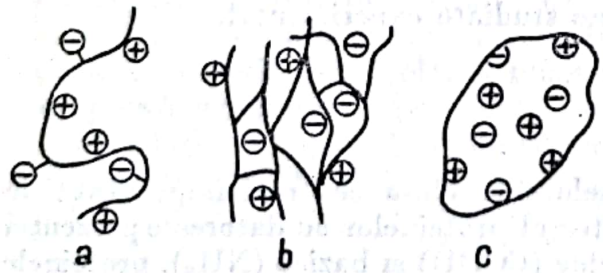


Fig. IX.21. Structura secundară a proteinelor: *a* — fibroasă; *b* — țesătură; *c* — ghem.

Ambele tipuri structurale terțiare au la bază, de obicei, macromolecule înfășurate pe un cilindru axial („șira spinării") sub formă de elice cilindrică (α helix), după modelul propus de P a u l i n g și C o r e y (1931).

Spirele elicei α sînt formate din cîte 3,7 resturi de amino-acizi legați între ei sub formă de scară, prin punți de hidrogen. Înălțimea unei spire este de 5,44 Å (cîte 1,5 Å de fiecare amino-acid), diametrul exterior 10,5 Å, diametrul interior („șira spinării") de circa 4 Å și perioada de identitate a spirelor, de 27 Å (v. fig. IX. 22 în care s-a reprezentat o porțiune a acestei elice).

Fibrele reale sînt formate din înfășurări coaxiale a trei sau șase elici cilindrice paralele, ca cea din figură, sub formă de cablu.

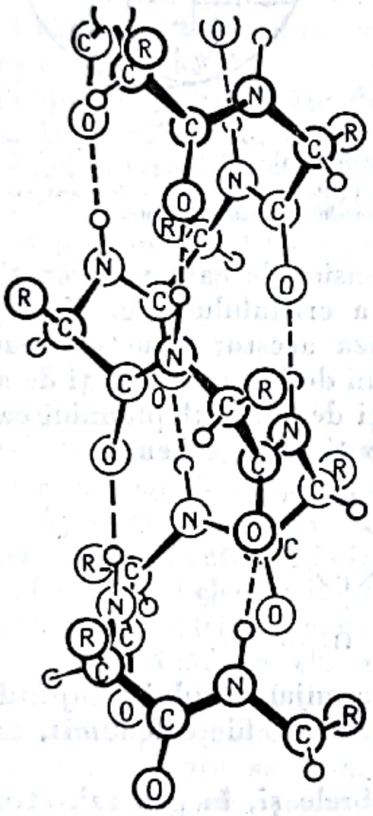


Fig. IX.22. Forma de elice α a macromoleculelor proteice.

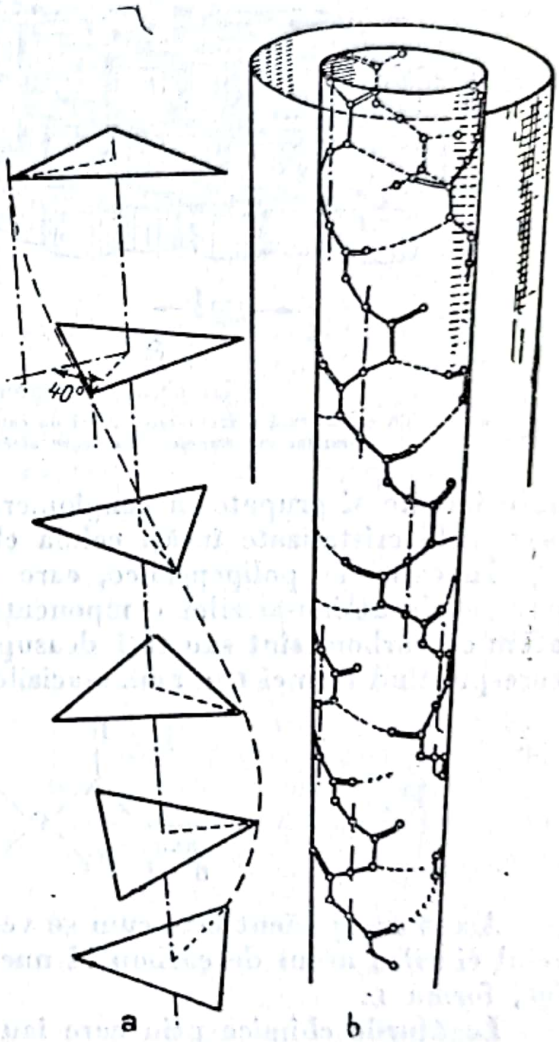


Fig. IX.23. Înfășurarea cilindrică a celor trei lanțuri polipeptidice ale colagenului, după modelul sugerat de Pauling și Corey :
a — înfășurarea unui singur lanț polipeptidic (linia întreruptă); *b* — schema spiralei.

Pe lîngă fibrele de mai sus, care sînt caracteristice α-cheratinei, fibrinei și altor proteine fibroase, se mai pot forma și altfel de fibre, caracteristice β-cheratinei din firele de păr extinse. Fibrele cheratinei sînt formate din mai multe foi plane suprapuse, formate din lanțuri polipeptidice așezate paralel cu axa fibrelor la distanță de 10 Å. Fiecare spiră a acestor fibre este formată din 5,2 resturi de amino-acizi (în loc de 3,7).

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, colagenul [1]) și alte proteine din aceeași grupă (gelatina, ichtiocolul, elastoidina etc.) au o structură diferită de aceea de mai sus.

După modelul sugerat de Pauling și Corey, colagenul este format prin înfășurare cilindrică a trei lanțuri polipeptidice paralele cu subunități de trei resturi amino-acide (fig. IX.23).

Proteinele globulare au, în general, la bază aceleași forme secundare ca și proteinele fibroase. Structura terțiară a globulinelor este însă formată din

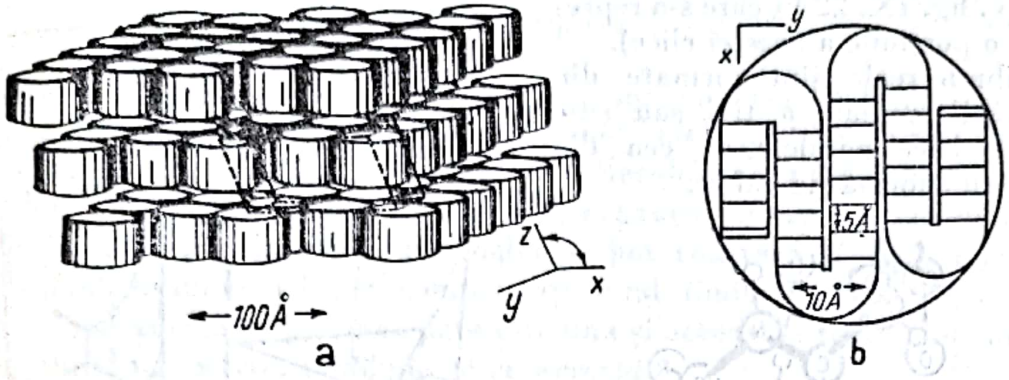
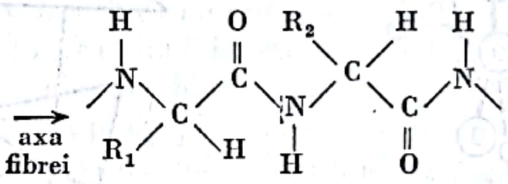


Fig. IX.24. Conglomerate tridimensionale :
a — celula elementară a methemoglobinei de cabaline (după M. F. Perutz, 1952); *b* — îndoirea cablurilor macromoleculare care alcătuiesc conglomeratele proteice globulare.

fibre îndoite și grupate în conglomerate tridimensionale care pot constitui la proteinele cristalizate însăși celula elementară a cristalului (fig. IX.24).

În catenele polipeptidice, care stau la baza acestor structuri, catenele laterale ale amino-acizilor componenți, sau atomii de hidrogen legați de același atom de carbon, sînt sau toți deasupra, sau toți dedesubtul planului catenei, corespunzînd formei L a amino-acizilor componenți, ca în schema :



Acest aranjament este cum se vede, invers aranjamentului din jurul celui de-al cincilea atom de carbon al nucleului D-glucozei, fiind denumit, ca mai sus, forma L.

Legăturile chimice prin care iau naștere fibrele și, în general, structura terțiară a proteinelor pot fi legături slabe, cum sînt legăturile van der Waals, legături de hidrogen și legături tari (legătura amidică, esterică, eterică, salină-electrovalentă, punțile cu sulf și fosfor etc.). Prin înmulțirea acestor legături, dintre catene, prin intermediul grupelor laterale ale acestora, crește rezistența mecanică a proteinelor respective și scade în schimb solubilitatea sau capacitatea de îmbibare.

După o clasificare mai veche proteinele se pot împărți în proteine solubile, insolubile și proteine conjugate.

[1]) Componenta principală a țesuturilor conjunctive, tendoane, oase, piele etc. Prin încălzire prelungită cu apă, colagenul se transformă în două produse cunoscute : *gelatina* și *cleiul*.

În prezent, proteinele se clasifică, din punct de vedere chimic (Lloyd și Shore, 1938; Schmidt, 1938), în:

— proteine *simple*;

— proteine *conjugate*, în care proteina propriu-zisă este legată de o altă substanță neproteică [1]): polizaharidă, grăsime (lipide), acizi nucleici etc.

— proteine *derivate*, cum este gelatina provenită din colagen etc.

Proteinele, datorită compoziției chimice și structurii lor speciale, joacă rolul cel mai important în toate procesele biofiziologice de autorefacere, autodegradare și automișcare a materiei vii.

În afară de alcătuirea țesuturilor, proteinele stau și la baza formării majorității factorilor biochimici: enzime, hormoni, anticorpi, virusuri, gene (avînd la bază nucleoproteidele, o clasă specială de proteine).

Toate proprietățile specifice proteinelor, caracterul amfoter, solubilitatea, hidrofilia, afinitatea pentru alte combinații și alte proteine se datoresc în primul rînd unităților chimice fundamentale din care sînt alcătuite, și anume *amino-acizilor*.

Polipeptidele rezultate din amino-acizi neutri, cum sînt glicocolul, alanina, valina, leucina, serina, cisteina, metionina, tirozina, prolina, triptofanul (ultimele două heterociclice), sînt toteauna insolubile și lipofile, din cauza absenței grupelor ionogene. Proprietățile acestor polipeptide — stabilitatea, structura, lipofilia și insolubilitatea —, decurg din proprietățile legăturii peptidice:

$$>C=O...H—N<$$

care prin legătura de hidrogen internă care se stabilește, în acest caz, duce la micșorarea energiei libere a produsului rezultat și la formarea de structuri deosebite, mai stabile.

În alcătuirea poliamino-acizilor naturali — proteinele —, intră totdeauna și amino-acizi bazici ca: lizina, arginina și histidina sau acizi, cum sînt: acidul asparagic, glutamic etc. De aceea, proteinele posedă totdeauna grupe ionogene electropozitive și electronegative, formînd *macroioni amfoteri*.

b. Proprietăți electrochimice. Punctul izoelectric. Macronii amfoteri posedă, pe lîngă proprietățiile generale ale polielectroliților, și o serie de proprietăți specifice, asemănătoare electroliților amfoteri simpli, micromoleculari.

Cea mai caracteristică proprietate, comună tuturor electroliților amfoteri, este dependența sarcinii ionilor respectivi de *p*H-ul și de *tăria ionică* a mediului în care se află.

Prezența grupelor ionogene (hidroxil etc.) în macroionii amfoteri ai proteinelor este principala cauză a solubilității și hidrofiliei. De aceea, *solubilitatea* proteinelor depinde de aceiași factori de care depinde și disocierea electrolitică, și anume *p*H-ul și prezența altor substanțe capabile să lege și ele, mai mult sau mai puțin, moleculele apei.

Cînd *p*H-ul unei proteine dizolvate crește, solubilitarea scade trecînd printr-un minim la punctul de neutralitate (punctul izoelectric) (fig. IX. 25).

Solubilitatea este influențată de dizolvanți străini, cum este alcoolul, dioxanul, acetona și alte lichide care micșorează permitivitatea dielectrică a mediului acționînd ca deshidratanți.

[1]) Numită grupă prostetică.

Scanned with OKEN Scanner

O acțiune tot atît de importantă o are și adaosul de electroliți, care poate servi, ca și adaosul de dizolvanți, la separarea și fracționarea proteinelor.

La concentrații și tării ionice mari, solubilitatea scade cu concentrația și cu tăria ionică, electroliții dînd naștere fenomenului coloidal numit *salifiere*. Salifierea, care este un fenomen de precipitare (sau coagulare) a solilor liofili în prezența cantităților mari de electroliți străini, depinde și de semnul sarcinii acestora.

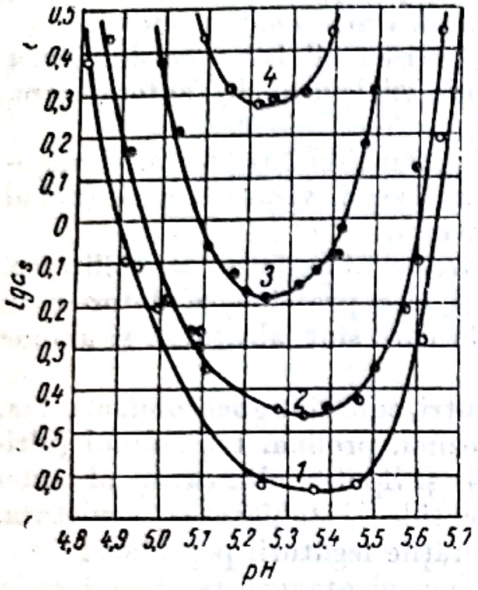


Fig. IX.25. Variația solubilității β-lactoglobulinei cu *p*H-ul și tăria ionică a soluției, la valori mici:
1 — $J = 0{,}001$; *2* — $J = 0{,}005$; *3* — $J = 0{,}01$; *4* — $J = 0{,}02$.

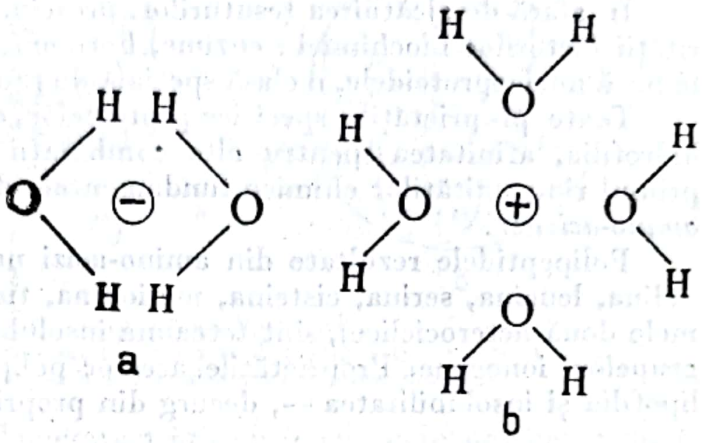


Fig. IX.26. Legarea diferită a moleculelor de apă:
a — în jurul unui anion; *b* — în jurul unui cation (în acest caz numărul moleculelor de apă este, cum se vede, dublu).

Acțiunea salifiantă cea mai puternică o au anionii, deoarece în jurul cationilor moleculele apei se grupează mai compact permițînd și formarea punților de hidrogen (fig. IX.26).

Ordinea activității de salifiere a anionilor legați de un același cation, de exemplu sodiu, formează „o serie liotropă de anioni" (Hofmeister, 1888).

Tot astfel au acțiune variabilă, dar mai slabă, și cationii care formează serii liotrope de cationi (tabela IX.7).

TABELA IX.7

Serii liotrope de anioni și cationi (în ordinea descrescătoare a acțiunii de salifiere)

Anioni	SO_4^{2-}	CH_3CO_2	tartrat	Cl^-	NO_3	J^-	CNS^-		
Cationi	Li^+	Na^+, K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	H^+	Th^{4+}

La concentrații și tării ionice mici, solubilitatea proteinelor se comportă exact invers și crește cu tăria ionică a soluției (v. și fig. IX.25). Acțiunea de „dizolvare salină" cea mai puternică o au cationii, în ordinea inversă a seriei liotrope de salifiere. Pentru același motiv arătat și la salifiere,

Scanned with OKEN Scanner

în jurul cationilor moleculele de apă se grupează mai strîns, ceea ce întărește legătura acestora de macroionul solubilizat.

Electroliții fiind adsorbiți de macroionii amfoteri ai proteinelor modifică densitatea electrică superficială a acestora. Din această cauză, numărul sarcinilor pozitive și negative ale unui macroion amfoter în prezența unui electrolit dat este diferit de numărul sarcinilor proprii ale aceluiași macroion în stare pură, fără electroliți, cu atît mai mult cu cît concentrația electrolitului și numărul ionilor străini adsorbiți de macroion este mai mare.

Atunci cînd se tratează macroionii respectivi cu un acid sau o bază, punctul de neutralitate nu corespunde nici egalității sarcinilor proprii pozitive și negative ale macroionului pur, nici egalității sarcinilor pozitive și negative ale macroionului dizolvat (care a adsorbit contraioni de la electrolitul în prezența căruia se găsește), deoarece acidul sau baza respectivă trebuie să neutralizeze, pe lîngă ionii proprii ai macroionului, și contraionii adsorbiți.

Se deosebesc astfel *trei* puncte de neutralitate diferite ale macroionilor amfoteri, și anume :

— punctul de neutralitate al macroionilor puri, independenți, numit *punct de sarcină zero* ;

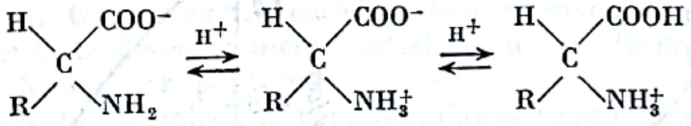
— punctul de neutralitate al macroionilor încărcați cu ionii unui electrolit oarecare dat (macroioni + contraioni), numit *punct izoionic* ;

— punctul de neutralitate la neutralizarea cu un acid sau cu o bază oarecare, numit *punct izoelectric.*

Experimental, numai punctul izoelectric este acela care se determină direct, fie prin neutralizare, fie prin electroforeză. Punctul de sarcină zero corespunde valorii pe care o capătă punctul izoelectric în absența electroliților și se determină prin extrapolarea punctului izoelectric al soluțiilor cu concentrație din ce în ce mai mică, la diluție infinită.

În cazul amino-acizilor simpli, care sînt combinații amfotere micromoleculare, punctul izoelectric corespunde totdeauna punctului de sarcină zero, deoarece elctroliții nu au influență (la concentrații mici) asupra combinațiilor micromoleculare.

Comportarea amfoteră a unui amino-acid, ca donor (acid) sau acceptor de protoni (bază), se poate exprima prin ecuațiile generale :



sau simbolic :

$$R^- \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RH^{\pm} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RH_2^+$$

Considerînd amino-acidul analog unui acid cu două trepte de disociere (bibazic), concentrația ionilor de hidrogen la echilibrul reacțiilor de mai sus (neutralitate) este dată, cu o bună aproximație, de formula concentrației ionilor de hidrogen la primul punct de echivalență :

$$c_{H^+} = \left[\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}\right]^{1/2}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde K_1 și K_2 sînt constantele de echilibru ale celor două trepte de disociere :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{RH^\pm}}{a_{RH_2^+}}; \qquad K_2 = \frac{a_{H^+} a_{R^-}}{a_{RH^\pm}}$$

iar c este concentrația echivalentă a amfolitului respectiv ($c_{RH^\pm}$).

Întrucît la punctul izoelectric :

$$c_{RH_2^+} = c_{R^-}$$

se obține din relațiile de mai sus :

$$a_{H^+} = \left[\frac{K_1 K_2 f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}\right]^{1/2}$$

și

$$pH_i = \frac{1}{2}(p_{K_1} + p_{K_2}) \qquad \text{(IX.36)}$$

unde s-a neglijat termenul, în general foarte mic, $\frac{1}{2} \lg \frac{f_{RH_2^+}}{f_{R^-}}$, iar p_{K_1} și p_{K_2} sînt, prin definiție, „logaritmii zecimali cu semn schimbat ai constantelor de echilibru chimice, respective".

Experimental, punctul izoelectric al electroliților amfoteri micromoleculari se determină cu ajutorul curbei de neutralizare care trece, printr-un punct de inflexiune cunoscut (fig. IX.27).

Curbele de titrare ale polielectroliților amfoteri nu prezintă, însă, un asemenea punct de inflexiune, din cauză că, la acești electroliți, neutralizarea

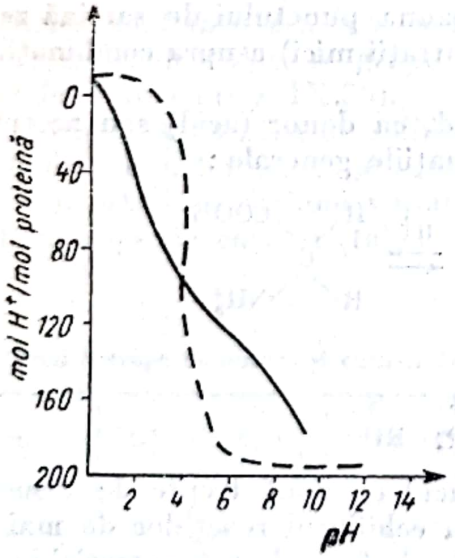


Fig. IX.27. Curba de titrare a serumalbuminei umane (curba punctată reprezintă curba de titrare a unui amino-acid simplu, micromolecular).

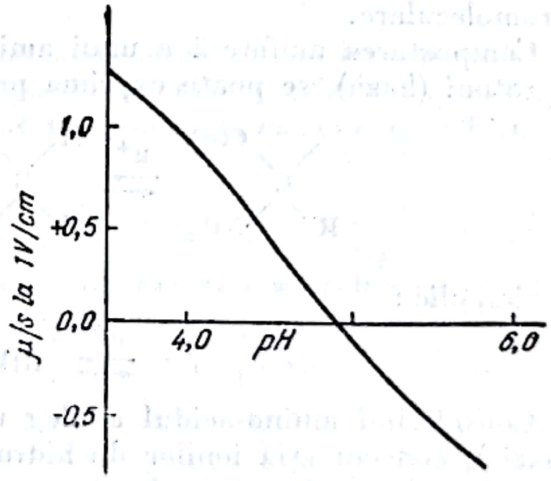


Fig. IX.28. Variația vitezei de migrare electroforetică (viteza de electroforeză în microni pe secundă la căderea de potențial de 1 V/cm) a serumalbuminei de cabaline cu pH-ul (Abramson și colaboratorii, 1942).

Scanned with OKEN Scanner

sarcinilor macroionului se face pe rînd, de la un segment la altul al macromoleculei.

De aceea, punctul izoelectric al proteinelor și al altor amfoliți macromoleculari se determină numai prin electroforeză, P.I. fiind punctul de viteză zero al electroforezei (punctul unde curba de viteză intersectează axa *p*H-ului ca în fig. IX.28).

Înclinarea curbei vitezelor de electroforeză indică și numărul sarcinilor neutralizate (la proteine, numărul grupelor NH_2 și COOH, ionii donori de sarcină și de potențial ai proteinelor fiind ionii de hidrogen).

Punctul izoionic, care nu coincide la polielectroliți cu punctul izoelectric se poate determina numai prin dializă prelungită, față de apa pură (S c a t c h a r d, 1949).

După cum rezultă din tabela IX.8, punctul izoelectric al proteinelor și al amino-acizilor naturali poate avea cele mai diferite valori fiind cuprins între 3 (acidul aspargic) și 12 (clupeină).

TABELA IX.8

Punctele izoelectrice ale unor proteine și amino-acizi naturali

Amfolitul	Acid aspargic	Cazeină	Ser albumină	Gelatină	Globulină din ser	Tirosină	Alanină	Glicocol	Fibrină	Hemoglobină	Globină	Lisină	Clupeină
P.I.	2,8	4,62	4,7	4,86	5,1—6,2	5,7	6,04	6,08	6,4	6,74	8,1	9,9	12,5

c. **Reacțiile chimice coloidale ale proteinelor.** Datorită structurii lor speciale, macroionii amfoteri posedă și capacitatea de a reacționa chimic în mod cu totul deosebit de substanțele chimice obișnuite. Pe această capacitate de reacție se bazează toate funcțiunile bio-fiziologice pe care le îndeplinesc proteinele în mediul viu.

Cele mai importante reacții specifice ale proteinelor din mediul viu sînt reacțiile de *asociere*, reacțiile *imunologice* și reacțiile de sinteză sau *autoregenerarea*.

De asemenea, tot o reacție caracteristică proteinelor este *denaturarea*, care este o reacție de descompunere parțială, sau transformare a proteinelor fără desfacerea legăturilor peptidice.

Denaturarea este, de obicei, ireversibilă, dar se produc uneori și denaturări reversibile, cum este denaturarea gelatinei, albuminei din ou etc. Se pare că orice denaturare mai puțin avansată este reversibilă în fază coloidală.

Denaturarea se poate produce cu agenți fizici (agitare, lovire, căldură, radiații ultraviolete, ultrasunete), fizico-chimici, ca dizolvanții (alcoolul, acetona etc.), prin adsorbție la interfețe, deshidratare și cu ajutorul reactivilor chimici (acizi, baze, uree, guanidină și toate săpunurile).

Prin denaturare se produc modificări fizice, dintre care cele mai importante sînt pierderea *solubilității* (insolubilizarea) și a capacității de *cristalizare*; de asemenenea se produc și modificări chimice; dintre acestea din urmă fac parte pierderea proprietăților enzimatice și imunologice (capacitatea de reacție

Scanned with OKEN Scanner

specifică) și creșterea numărului unor grupe funcționale ca SH, S<, fenolice, indolice, carboxil, guanidil etc.

De asemenea, prin denaturare se mai produc și unele transformări fizico-chimice, cum sînt: schimbarea masei și formei macromoleculelor, deplasarea punctului izoelectric, a spectrului de adsorbție în ultraviolet etc.

Grupele funcționale puse în evidență prin denaturare sînt, de obicei, grupele hidrofobe (lipofile) din interiorul macromoleculei; de aceea, denaturarea insolubilizează proteinele.

Aceste fapte dovedesc că denaturarea constă într-o desfășurare a elicelor din agregatele structurale terțiare, fapt confirmat și prin analiza roentgenografică (Astbury, 1935) care a pus în evidență modificarea formei α în forma β desfășurată a cheratinei.

Totuși, după Pauling (1935), modificarea structurii secundare (elice α) nu este esențială întotdeauna, ci ar apărea, în general, după denaturarea propriu-zisă (C. D. Nenițescu).

Denaturarea avînd loc cu o absorbție de căldură este însoțită de o creștere a energiei totale moleculare a proteinelor denaturate. Studiul coeficientului de temperatură al denaturării (Pauling și Mirski, 1936) a dus la concluzia că această creștere de energie are loc în favoarea entropiei care crește cu circa 100 kcal/mol, pe seama ruperii legăturilor chimice slabe (legături de hidrogen) din moleculă. Se rup astfel, în medie, circa 30 legături de hidrogen de fiecare macromoleculă proteică, fapt care confirmă din nou ipoteza desfășurării parțiale și trecerea într-o formă cu mai multe configurații dezordonate (fig. IX.29).

Capacitatea proteinelor de a reacționa numai cu anumite substanțe și numai după anumite tipuri de reacții, sau așa-numita dublă specificitate a proteinelor, este o proprietate tipic coloidală, datorită formei (conformației) și suprafeței specifice deosebite a macroionilor amfoteri.

Cele mai tipice proteine care reacționează caracteristic, în acest mod, sînt enzimele, hormonii și virusurile, care au la bază nucleoproteide — cea mai importantă clasă de proteine conjugate.

În afara acestor clase de proteine, orice proteină care conține anumite grupe speciale (ionogene), numite *aptene*, este capabilă să reacționeze în mediu viu dînd naștere unei *proteine conjugate* (de obicei o globulină) numită *anticorp*, spre deosebire de proteina primitivă — mamă, care se numește *antigen*.

Proteinele anticorp dau reacție de aglutinare cu antigenii, realizînd o imunitate fiziologică parțială sau totală.

Aceste reacții imunologice sînt reacții tipice ale unor particule coloide cu altele, fiind întrutotul asemănătoare reacțiilor enzimatice dintre enzime și substratul acestora.

De aceea, anticorpii și antigenii sînt în același raport, determinat, de formă (conformație) ca și enzimele cu substratul lor care se adaptează unul la altul întocmai ca o cheie la broasca ei (Willstätter). După F. Ehrlich, această adaptare ar trebui să constea, în primul rînd, dintr-o „complementaritate" spațială (de volum) a structurii.

Fixarea enzimei la substrat sau a antigenului la anticorp are loc prin legături chimice complexe la grupele NH_2 și NH sau prin punți de hidrogen.

Există, totuși, și proteine ale căror molecule au această capacitate de legare între ele sau cu anumite substanțe, cum este *insulina*, care fixează zaharul

Scanned with OKEN Scanner

din mediul animal fără să posede nici o grupă chimică liberă (insulina, după cum a stabilit S a n g e r, este o polipeptidă pură).

Substanțele proteice sau neproteice (metale, anioni, zaharuri etc.), legate de o proteină, se determină cantitativ, în laborator, prin : *titrare* (deplasarea P.I.), *dializă de echilibru* (cu corecția Donnan), *ultrafiltrare*, *ultracentrifugare*, combinate în general și cu metoda atomilor marcați. Fixarea substanțelor (ionilor) micromoleculare la unele proteine urmează și legea acțiunii maselor a reacțiilor de suprafață, cantitatea de complex formată fiind redată de o relație Langmuir (VII.9) de forma :

$$\frac{[PA]}{[P]} = K\frac{[A]}{(1 + \text{const}\,[A])} \quad \text{(IX.37)}$$

Constanta de echilibru a acestor reacții este cunoscută și sub numele de *constanta Michaelis* K_M [1]) (I. S t a u f f). Anionii sînt legați, în general, mai puternic de toate proteinele, energia liberă de legare a acestora fiind mai mare decît energia de legare a cationilor.

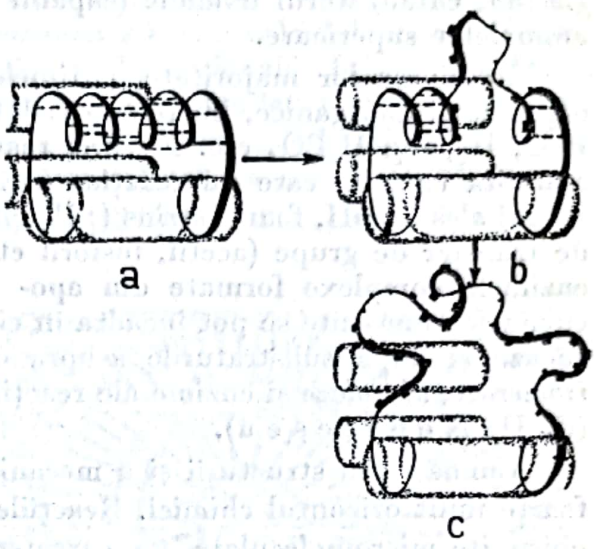


Fig. IX.29. Denaturarea proteinelor prin desfacerea spiralelor α elicei (Kauzman, 1954):
a — proteina nedesfășurată; *b* — proteina desfășurată parțial (care după Stauff este cea mai probabilă); *c* — proteină desfășurată total.

În reacțiile speciale ale enzimelor, proteinele-ferment (apofermenții) acționează în cantități foarte mici, ca și catalizatorii, regăsindu-se în produșii finali, cel puțin în parte. De aceea, enzimele se mai denumesc, uneori, și biocatalizatori.

Enzimele se deosebesc, însă, de catalizatorii propriu-ziși, neproteici, printr-o specificitate și capacitate de accelerare a reacțiilor catalizate mult mai mari. Viteza reacțiilor, catalizate de enzime, crește de 1,5—3 ori pentru fiecare 10 grade de temperatură în plus, dar scade în schimb mult mai repede, cu timpul, decît viteza reacțiilor catalitice simple și se anulează la o temperatură relativ mult mai mică, din cauza denaturării proteinei-enzimă (circa 80°C).

Activitatea enzimelor este mărită prin legarea lor de o a doua substanță, în general neproteică (grupă prostetică), care constituie în acest caz catalizatorul propriu-zis numit coferment (*coenzimă*). Există însă și enzime formate dintr-o singură proteină (proteină simplă) cum sînt : pepsina, tripsina, chimotripsina etc.

În cazul enzimelor complexe, proteina purtătoare (apofermentul) are numai rolul de a orienta substanța străină, care reacționează (numită și *substrat*) cu cofermentul.

---

[1]) Constanta Michaelis propriu-zisă este, prin definiție, concentrația proteinei (enzimei) la care viteza reacției de disociere (enzimatică) este egală cu 1/2 din viteza maximă a acelei reacții. K_M poate fi, dar nu este necesar, egală cu constanta de disociere K_d, în general $K_M \geqslant K_d$ (K. D a l z i e l, Nature, **196**, 1203, 1962).

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în hemoglobină, catalizatorul propriu-zis (cofermentul) este un colorant porfirinic : *hemul* (combinație a protoporfirinei $C_{34}H_{34}O_4N_4$ cu Fe^{II}, legate complex), legat de *globină* ca *apoferment*. Prin legarea de globină, hemul, care este insolubil și foarte instabil, se transformă în enzima solubilă *hemoglobina*, catalizatorul oxidant (capabil să reacționeze cu oxigenul) al sîngelui animalelor superioare.

În marea lor majoritate, enzimele catalizează reacții dintre substanțele organice și anorganice, libere sau cedate de alte substanțe organice, cum sînt H_2O, H_2, O_2, H_3PO_4 etc. Fiecărei reacții și substanțe îi corespunde numai o anumită enzimă, care nu reacționează decît într-un interval de temperatură și mai ales de *p*H, foarte strîns (*p*H optim). Reacțiile de oxido-reducere și cele de transfer de grupe (acetil, fosforil etc.) sînt catalizate în general numai de enzimele complexe formate din apo- și coferment (grupă prostetică). Toate enzimele cunoscute se pot încadra în cinci clase, după reacțiile pe care le efectuează și după substraturile asupra cărora acționează : *oxidaze*, *transferaze*, *izomeraze*, *hidrolaze* și enzime ale reacțiilor de adiție și eliminare, sau *desmolaze* (C. D. Nenițescu).

Cunoașterea structurii și a mecanismului de acțiune al enzimelor a lărgit foarte mult orizontul chimiei. Reacțiile chimice care au, în cazul substanțelor obișnuite micromoleculare, un caracter strict statistic, datorită unei probabilități simple de ciocnire întîmplătoare a moleculelor reactanților, posedă, în cazul reacțiilor enzimatice dintre macromolecule, un caracter mult mai strîns, dirijat, după anumite reguli necunoscute în chimia clasică. Acest caracter nou, specific reacțiilor dintre macromolecule și alte particule coloide, se manifestă în deosebi în cazul reacțiilor *imunologice* și al reacțiilor de refacere a celulelor vii *citogenetice*. Apare, cu această ocazie, un nou factor determinant al reacțiilor chimice, care însoțește catalizatorii, respectiv biocatalizatorii (enzimele) și care este *regulatorul* sau *organizatorul* reacțiilor de polimerizare, avînd drept rol principal organizarea sau orientarea verigilor (submoleculelor) componente ale macromoleculei sintetizate și dispunerea lor într-o anumită ordine (secvență).

Fiecare proteină fiind caracterizată printr-o anumită compoziție (în general un anumit număr de amino-acizi din totalul de 20 de amino-acizi care compun proteinele naturale) și o anumită secvență, sinteza proteinei respective este dirijată de un anumit complex dat, enzimă + organizator.

Cercetările din ultimii ani au demonstrat în mod definitiv că organizatorii sintezei proteinelor sînt două polinucleotide : acidul *desoxi-ribonucleic* ADN și acidul *ribonucleic* ARN.

Toți factorii biochimici sînt, așadar, ca și produsele pe care le sintetizează, sisteme coloide.

Sinteza coloidală joacă rolul hotărîtor în toate procesele vitale. Dacă substanțele care participă la aceste procese ar fi în stare simplă, moleculară, reacțiile respective ar decurge într-un timp mai scurt (o viață de 10 ani s-ar reduce atunci la 10 minute) și produșii lor, în locul caracterelor invididuale ale speciei ar poseda doar un caracter mediu (statistic), nediferențiat.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede, biocatalizatorii îndeplinesc două funcțiuni principale diferite : reglează specificitatea reacțiilor prin *formă* și viteza de reacție prin *dimensiuni* — starea coloidală fiind în același timp un „metronom" al ritmului vieții (J. A l e x a n d e r) și un șablon al continuității (ereditații).

Celulele vii și componentele lor, care sînt sediul tuturor reacțiilor de sinteză și degradare a proteinelor, sînt de asemenea sisteme coloidale tipice. Protoplasma este un gel format dintr-o rețea tridimensională de macromolecule liniare de proteină, unite prin punți de hidrogen și alte legături asemănătoare. În ochiurile gelului protoplasmei se găsește o soluție apoasă de micro- și macromolecule (fig. IX.30). Sediul principal al activității de sinteză din interiorul celulelor vii este constituit de cromozomii nucleului care sintetizează

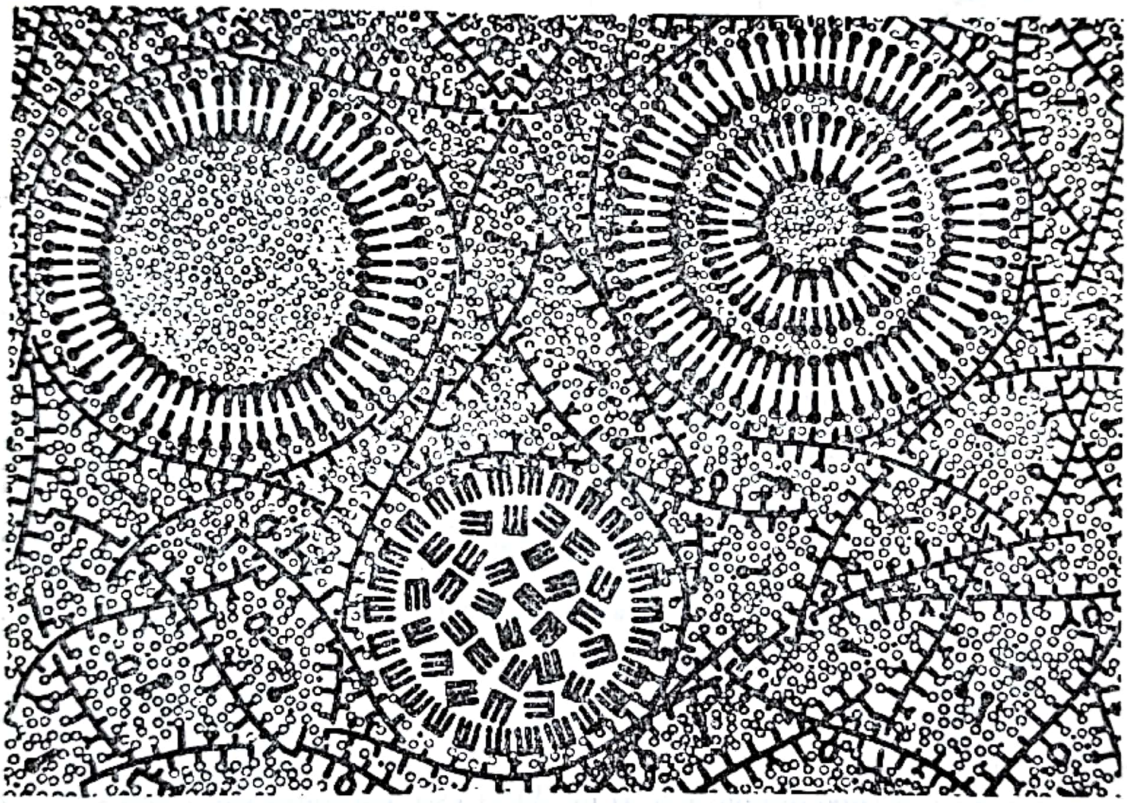


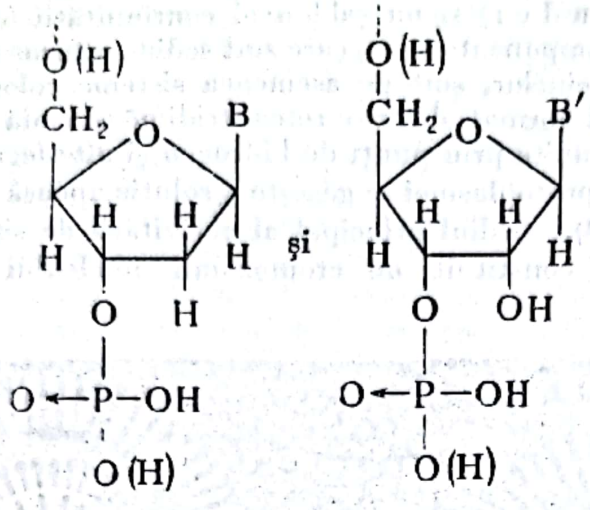
Fig. IX.30. Structura submicroscopică a protoplasmei și cîteva din structurile plasmatice componente. Diagrama ilustrează varietatea morfologică, extraordinară a structurii secundare, coloidale.

ADN-ul și ribozomii fixați pe membrana separatoare a gelului citoplasmei (plasma mediului înconjurător al nucleului), care sintetizează ARN-ul și proteinele specifice.

Atît ARN-ul cît și ADN-ul sînt polimeri înalți ai nucleotidelor, combinații ale unei pentoze, respectiv, riboza și desoxiriboza cu o bază purinică

Scanned with OKEN Scanner

(adenina, guanina) sau pirimidinică (uracil, timină, citozină, și uneori metil-citozină) și cu acidul fosforic, după schema :



în care bazele aromatice (B, B′) sînt legate N-glucozidic de ciclul D-ribofuranozei β (ribozil).

Aceste nucleotide polimerizează apoi într-o ordine prestabilită (B_1, B_2 etc.) legîndu-se prin esterificarea funcțiunilor alcoolice rămase libere cu grupele acide libere ale acidului fosforic.

Polinucleotidele rezultate, ADN-ul și ARN-ul, sînt polielectroliți cu caracter acid (prin grupele nelegate ale acidului fosforic). Prin legarea lor de o proteină formează nucleoproteide (nucleinați proteici), care sînt componentele principale ale cromozomilor celulari și ale virusurilor.

Ambii acizi nucleici formează fibre puțin elastice (ca ale gelatinei). Fibrele acizilor ribonucleici sînt foarte probabil ramificate (analog amilopectinei) prin cea de-a treia grupă liberă a radicalului fosforic și mult mai scurte decît ale ADN-ului.

Fibrele foarte lungi ale ADN-ului (600—800 mμ, cu o grosime de 1—2 mμ) se întind în prezența electroliților diluați (ioni negativi) și se răsucesc în formă de ghem în soluții concentrate bazice (prin descărcarea sarcinilor electrice).

Fiecare fibră (macromoleculară) de ADN este compusă din două garnituri polinucleotidice (panglici) paralele, legate între ele prin punți de hidrogen și răsucite sub formă de dublă spirală înfășurată pe o axă în șurub, după modelul analog al α-elicei, (I. Watson și F. Crick, 1951).

Inelele aromatice ale bazelor componente sînt orientate normal pe axa fibrei ADN-ului și inelele ribofuranozice formează perechi (adenină-timină sau guanină-citozină) legate între ele prin punțile de hidrogen respective. Masa moleculară a ADN-ului variază între :

$$\overline{M}_g = 6\cdot10^6...8\cdot10^6 \quad \text{și} \quad \overline{M}_n = 2\cdot10^6...3\cdot10^6$$

(față de masa moleculară a ARN-ului care este de numai $1{,}3\cdot10^4$ — $8\cdot10^4$).

Scanned with OKEN Scanner

Prin acțiunea ureei sau a acidului etilen-diamino-tetraacetic (EDTA), macromoleculele ADN-ului se dedublează în două părți exact echimoleculare (fig. IX.31) (A l e x a n d e r și S t a c e y, 1957).

Același proces de dedublare are loc în mod spontan în timpul diviziunii celulare (dedublarea cromozomilor) și în procesul vegetativ de înmulțire a virusurilor. Fiecare garnitură de ADN devine în acest caz model pentru construirea garniturii pereche (fig. IX.32).

Virusurile constau, de obicei, dintr-o singură macromoleculă de nucleoproteină, fiind capabile să cristalizeze ca și enzimele (exemplu virusul de mozaic cristalizat de S t a n l e y în 1937, virusul poliomielitei cristalizat de S c h w e r d t și S c h a f t e r în 1955). Ele se multiplică numai prin aparatura enzimatică a celulelor gazdă. Celulele parazitate, fiind determinate să multiplice un aparat nuclear străin după modelul, cu totul diferit, al macromoleculei de ADN a virusului, mor. Dacă se introduce numai acidul nucleic singur (ADN) ce formează virusul de mozaic al tutunului, în celulele gazdă ale plantei respective, el își reface imediat, în mod spontan, proteina, transformîndu-se în nucleoproteină a virusului complet (G. S c h r a m m 1959).

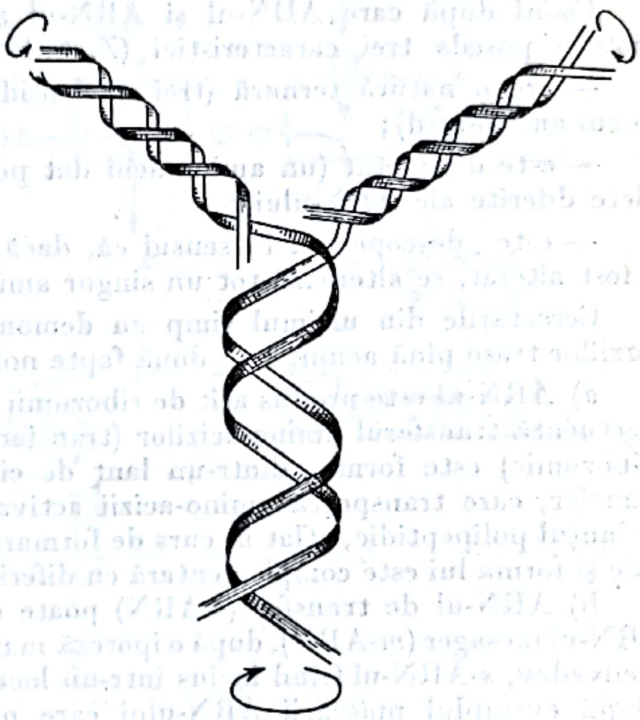


Fig. IX.31. Despicarea și dedublarea simultană a unei duble spirale de ADN. Spiralele se rotesc în mod continuu în sensul săgeților (Delbuck și Stent 1958).

Sediul principal de acumulare și sinteză a nucleoproteinelor din celulele vii este *nucleul* (carioplasma și cromozomii). După sintetizare, nucleoproteinele sînt vărsate în *citoplasmă* unde constituie apoi modelele necesare sintezei proteinelor.

Locul fiecărui aminoacid dintr-o proteină secretată de citoplasmă este determinat printr-o relație de „templat“ (șablon) - replică (v. fig. IX.32), de structura modelului considerat.

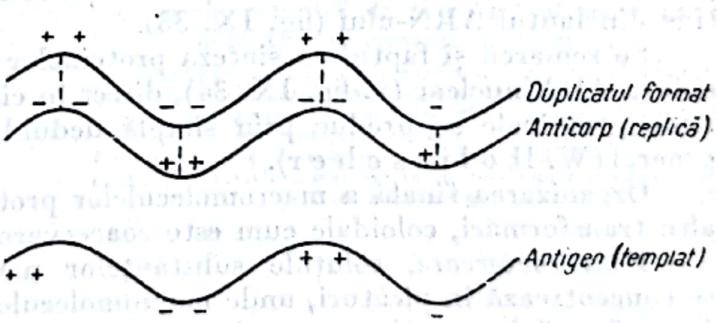


Fig. IX.32. Relația de complementaritate spațială — templat (matrix) — replică (patrix). O substanță străină introdusă într-un corp, cum este o moleculă de ADN sau un antigen dirijează formarea particulelor de contur opus, care apoi, prin dedublarea autocalitică, sintetizează produsul corespunzător (J. Alexander).

Scanned with OKEN Scanner

În acest fel, nucleul transmite citoplasmei o „informație" după un anumit „cod", care este constituit de secvența nucleotidelor din ADN.

ADN-ul nu transmite, însă, direct modelul său citoplasmei, ci prin intermediul unui ARN care ia naștere în prealabil după modelul ADN-ului și devine apoi „mesagerul" informației necesare sintezei finale a proteinei.

Schema de mai sus a sintezei proteinelor s-a verificat în 1961 prin sinteza, in vitro, a unei polipeptide cu un cod dat (fenil-alanină), utilizînd un ARN sintetic (acid uridilic, cu adenină ca bază aromatică) introdus într-un sistem enzimatic fără celule vii (M. W. Nierembburg și J. H. Matthaei).

Codul după care ADN-ul și ARN-ul activează (modelează) amino-acizii proteici posedă trei caracteristici (Z. A. Medvedev, 1962):

— are o natură ternară (trei nucleotide date ale ARN-ului codifică un singur amino-acid);

— este degenerat (un amino-acid dat poate fi codificat de mai multe triplete diferite ale ARN-ului);

— este „descoperit", în sensul că, dacă un singur nucleotid al ARN-ului a fost alterat, se alterează tot un singur amino-acid și din proteina codificată.

Cercetările din ultimul timp au demonstrat, pe lîngă valabilitatea concluziilor trase pînă acum, încă două fapte noi mai importante, și anume:

a) ARN-ul este produs atît de ribozomii extranucleari cît și de enzime care efectuează transferul amino-acizilor (transferaza). ARN-ul mesager propriu-zis (ribozomic) este format dintr-un lanț de circa 1 000 nucleotide. ARN-ul de transfer, care transportă amino-acizii activați la ribozomi spre a-i încorpora în lanțul polipeptidic, aflat în curs de formare, se compune din 80—120 nucleotide și forma lui este complementară cu diferitele părți ale ARN-ului ribozomic.

b) ARN-ul de transfer (*s*-ARN) poate să interacționeze și „acoperit" cu ARN-ul mesager (*m*-ARN), după o ipoteză mai recentă a savantului sovietic Z.A. Medvedev, *s*-ARN-ul fiind inclus într-un locaș special (acoperit) al transferazei (după exemplul mascării ARN-ului care pătrunde în particulele de virus). Acest cod „acoperit" este mai rațional (economic) și explică mai bine paralelismul distanțelor dintre nucleotide și resturile amino-acide, cum și modificarea prin puncte a mutațiilor genetice, prin adiția sau dispariția unei singure nucleotide din lanțul ARN-ului (fig. IX. 33).

Se remarcă și faptul că sinteza proteinelor se poate efectua de multe ori și fără ADN-nuclear (v. fig. IX. 34), direct în citoplasma celulară (plasmonul), unde proteinele se produc prin simplă dedublare, în cadrul metabolismului general (W. Holitscher).

Organizarea finală a macromoleculelor proteice ar putea avea loc și prin alte transformări, coloidale cum este coacervarea, gelatinizarea etc.

Prin *coacervare*, soluțiile substanțelor macromoleculare (coloizii liofili) se concentrează în picături, unde macromoleculele se structurează mai departe într-o formă de organizare superioară. Protoplasma fiind și ea în stare de coacervare (D. N. Nasanov, 1936) este posibil ca trecerea la stadiul final de organizare a celulelor nou născute să aibă loc chiar pe această cale.

În prezent se întreprind cercetări în acest sens prin montarea unor modele de sisteme coacervate în laborator, la care se adaugă fermenții cu scopul

de a le transforma în sisteme capabile de metabolism, creștere, înmulțire și reacție la excitații exterioare ca și celulele vii (A. I. Oparin, E. Macovski, 1959).

Rezumînd cele de mai sus, se observă că se deosebesc trei etape principale în sinteza proteinelor (W. Holitscher).

1. O etapă de formare a amino-acizilor care, în prezența anumitor catalizatori, sau prin adsorbție la interfețe, capătă o structură *disimetrică*, caracteristică.

2. O etapă de polimerizare a amino-acizilor în prezența anumitor organizatori (modele) sau a unor catalizatori stereospecifici (cum sînt catalizatorii micști descoperiți de K. Ziegler și G. Natta la polimerizarea stereospecifică a polimerilor sintetici).

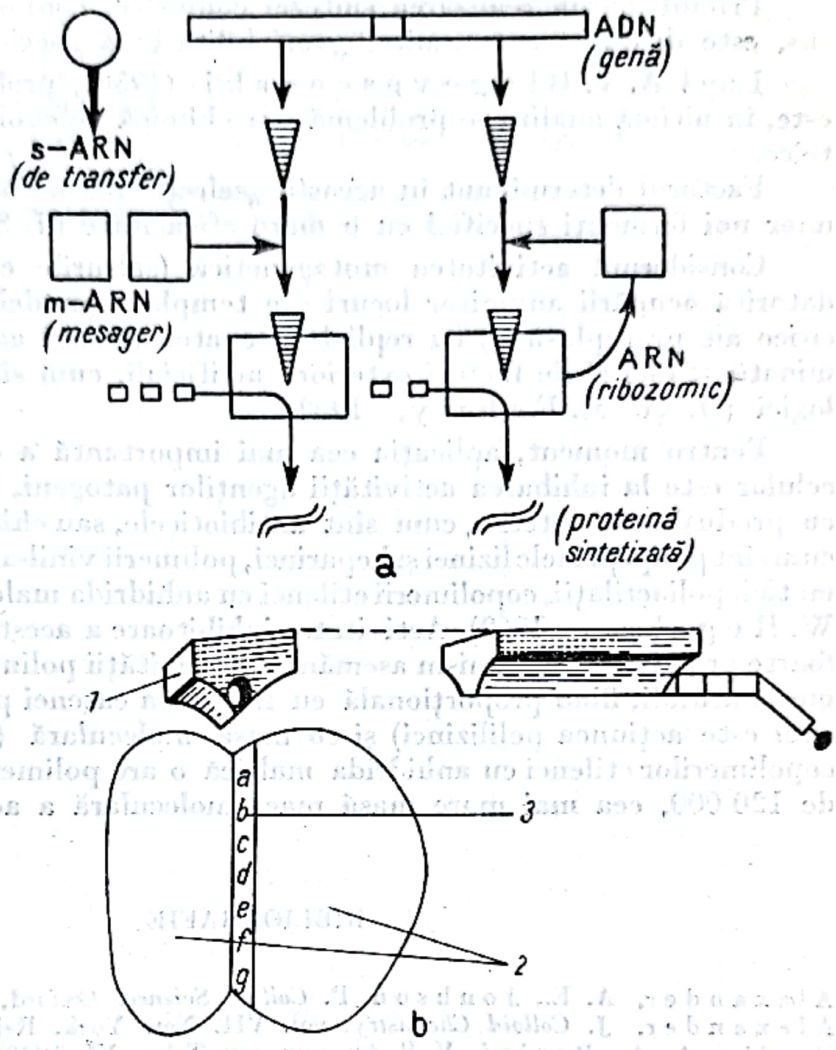


Fig. IX.33. Transmiterea „codului acoperit" după ipoteza lui Medvedev de la *s*-ARN-ul transferazei la *m*-ARN-ul mesager, ribozomic :

a — schema generală de funcționare a întregului aparat de sinteză a proteinelor într-o celulă vie (după Brenner și colaboratori); *b* — schema procesului de interacțiune dintre ribozomi și *m*—ARN—ul mesager (după ipoteza lui Medvedev); *1* — tranferaza și locașul (gol) al *s*-ARN-ului; *2* — ribozomul activ; *3* — *m*-ARN-ul mesager, în poziția de interacțiune (transmiterea informației).

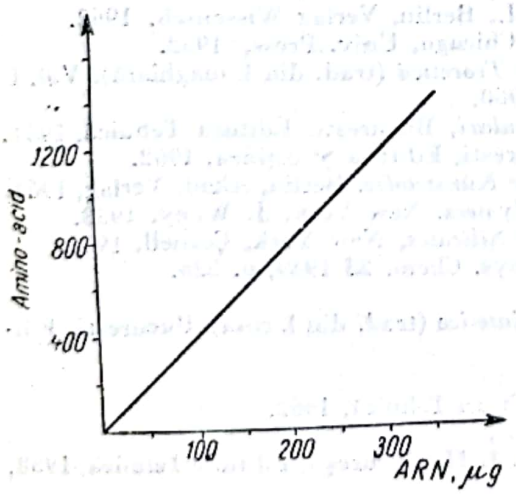


Fig. IX.34. Creșterea cantității de amino-acid (valină marcată cu ^{14}C) încorporat de o proteină sintetizată în vitro (extract enzimatic), cu cantitatea de ARN nuclear, de ficat (H. Brandes și colab., 1962).

Scanned with OKEN Scanner

3. Formarea sistemelor proteice gata de metabolism, în care rolul principal pare să-l aibă fenomenul de coacervare.

Primul pas în realizarea sintezei complete, conform programului de mai sus, este dirijarea așa-numitei „variabilități" a speciilor.

După A. V. Blagovescenski (1950), problema selecției speciilor este, în ultimă analiză, o problemă pur chimică de evoluție a substanțelor proteice.

Factorul determinant în această „selecție naturală" îl constituie formarea unor noi fermenți specifici cu o mare eficacitate (J. Segal, 1956).

Considerînd activitatea mutagenetică (salturile calitative ale evoluției), datorită ocupării anumitor locuri din template (modelele autoregenerării specifice ale protoplasmei) cu replici adecvate, această activitate poate fi determinată atunci și de factori exteriori, artificiali, cum sînt polielectroliții nebiologici (O. și M. Fahmy, 1962).

Pentru moment, aplicația cea mai importantă a dirijării metabolismului celular este la inhibarea activității agenților patogeni, în special a virusurilor, cu produși semisintetici, cum sînt antibioticele, sau chiar cu polimerii sintetici, cum sînt polipeptidele lizinei și heparinei, polimerii vinil-amina, polisulfonații aromatici, poliacrilații, copolimerii etilenei cu anhidrida maleică etc. (E. Feltz și W. Regelson, 1962). Activitatea inhibitoare a acestor polimeri sintetici are foarte probabil un mecanism asemănător activității polinucleotidelor și altor polimeri naturali, fiind proporțională cu lungimea catenei polimerului (de exemplu cum este acțiunea polilizinei) și cu masa moleculară (activitatea maximă a copolimerilor etilenei cu anhidrida maleică o are polimerul cu masa moleculară de 120 000, cea mai mare masă macromoleculară a acestui polimer).

BIBLIOGRAFIE

Alexander, A. E., Jonhson P. *Colloid Science.* Oxford, Clarendon Press, 1950.
Alexander, J. *Colloid Chemistry*, vol. VII. New York, Reinhold, 1950.
Berlin, A. A., Parini, V. P. An. rom.-sov. Tehn., **XI**, 3 (1953).
Cotăescu I. *Materia Vie.* București, Editura Științifică, 1962.
Edelmann, K. *Lehrbuch der Kolloidchemie.* Vol. I., Berlin, Verlag Wissensch. 1962.
Eitel, W. *The Physical Chemistry of the silicates.* Chicago, Univ. Press, 1952.
Erdey Grúz-T., Schay Géza. *Chimie Fizică Teoretică* (trad. din l. maghiară). Vol. I, II, București, Editura Tehnică, 1957, 1960.
Gavăt, I., Costescu, D. *Produși macromoleculari*, București, Editura Tehnică, 1954.
Hollitscher, W. *Natura în lumina științei.* București, Editura Științifică, 1962.
Holzmüller, W., Altenburg, K. *Physik der Kunststoffe.* Berlin, Akad. Verlag, 1961.
Huggins, M. L. *Physical Chemistry of High Polymers.* New York, J. Wiley, 1958.
Iler, R. K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, New York, Cornell, 1955.
Kargin, W, A., Slonimski, G. L. Journ. Phys. Chem. **23** 1949, p. 526.
Kuhn, W. Koll. Zeitschrift, **68** 1934 p. 2.
Losev, I. P., Petrov, G. S. *Chimia rășinilor sintetice* (trad. din l. rusă). București, Editura Tehnică, 1954.
Medvedev, Z. A., Nature, **195**, 38 (1962).
Moțoc, D. *Microbiologia industrială.* București, Editura Tehnică, 1962.
Neimark, I. E. An., rom.-sov., Chim., **XII**, (1957).
Nenițescu, C. D. *Chimie Organică.* Ed. 5, 4, Vol. I. II, București, Editura Tehnică, 1958, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Pascal P. *Traité de Chimie Minerale.* vol. V. Paris, Masson, 1933.
Remy, H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* Ed. 11; 2 vol., Leipzig, Akad. Verlag. 1960.
Solacolu, S. *Chimia Fizică a silicaților tehnici.* București. Editura Tehnică, 1957.
Stauff, J. *Kolloidchemie.* Berlin, Springer Verlag, 1960.
Staudinger, H. *Organische Kolloidchemie,* Braunschweig, Verlag Vieweg, 1950.
Strepiheev, A. A. Derevițkaia V. A. *Chimia Compușilor Macromoleculari* (trad. din l. rusă). București Editura Tehnică, 1962.
Stuart, H. A. *Die Physik der Hochpolymeren.* Vol. II (Das Makromolekül in Lösungen), Berlin, Springer Verlag, 1933.
Tompa, H. *Polymer solutions.* Londra, Butterworthe Scient. Publ., 1956.
Vail, J. G. *Soluble Silicates.* 2 vol. New York, Reinhold, 1952.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul X

COLOIZII DE ASOCIAȚIE (SOLII LIOFILI MICELARI)

§ 1. GENERALITĂȚI. CLASELE MAI IMPORTANTE DE COLOIZI DE ASOCIAȚIE

Coloizii de asociație, cea de-a doua clasă importantă de coloizi liofili, își datoresc acest caracter tot substanței dispersate, care este în general o substanță solubilă, ca și compușii macromoleculari din soluțiile de polimeri, studiate în cap.IX.

Spre deosebire de compușii macromoleculari, coloizii de asociație sînt alcătuiți de obicei numai din molecule simple (micromolecule), care se leagă între ele formînd *micele liofile*, nu prin legături chimice principale (valențe), ci prin fenomenul fizico-chimic de *asociere*, datorit structurii chimice speciale a moleculelor care se asociază (structura *amfifilă*).

Ca urmare a acestei structuri, specifice, starea coloidală a coloizilor de asociație este în echilibru chimic, permanent, cu starea de dispersie moleculară (sau de soluție propriu-zisă), conform ecuației generale, caracteristice tuturor coloizilor de asociație :

$$\text{soluție} \rightleftarrows \text{sol.}$$

Notînd cu A substanța micromoleculară respectivă (amfifilă) și cu j numărul moleculelor asociate dintr-o micelă coloidală, rezultă

$$jA \rightleftarrows A_j \qquad (X.1)$$

a cărei constantă de echilibru K, este, conform legii acțiunii maselor :

$$K = \frac{[A_j]}{[A]^j} \qquad (X.2)$$

Constanta K variază cu temperatura, cu structura chimică a dispersoidului și a mediului de dispersie, cu concentrația, cu adaosurile (electroliții) din sistem și cu alți factori care asigură dispersarea (dispersanți) și liofilia (liofilizanți).

Datorită acestui echilibru, definit prin relația (X.1), cunoscută și sub numele de *relația lui Bury* (E. Jones și Ch. Bury, 1927; P. Eckwall, 1927), coloizii de asociație au fost denumiți multă vreme și *semicoloizi*, denumire părăsită în prezent deoarece cea actuală este mai rațională.

Reprezentanții cei mai cunoscuți ai acestei clase de coloizi sînt săpunurile sau săr urile alcaline ale acizilor grași, ale căror proprietăți speciale erau cunoscute în chimie mult înainte de a se cunoaște starea lor coloidală și înșiși coloizii.

Săpunurile și ceilalți coloizi de asociație, care vor fi descriși în continuare, posedă în starea corespunzătoare membrului al doilea al relației (X.1) toate proprietățile soluțiilor coloide : efect Tyndall, mișcare browniană, migrare electroforetică, viscozitate și presiune osmotică anormale etc.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul coloidal al soluțiilor mai concentrate de săpun a fost prevăzut încă de la sfîrșitul secolului trecut, prin cercetările lui K r a f f t (1894), care a observat presiunea osmotică foarte mică a soluțiilor de săpun și capacitatea lor de a coagula sau de a gelatiniza la o temperatură caracteristică, cunoscută în prezent sub numele de *punctul Krafft.*

Trecerea spontană a soluțiilor simple de săpun în soluții coloide a fost descoperită de J. W. M c B a i n (1911) studiind variațiile conductivității electrice și a altor proprietăți (presiune osmotică, tensiune de vapori), cu concentrația și temperatura.

Mecanismul trecerii în stare coloidă, prin formarea de *asociate moleculare*, a fost explicat însă mult după aceste cercetări (A. L o t t e r m o s e r, P ü s c h e l, 1935; R. C. H a r t l e y, 1934).

Caracteristica principală a soluțiilor de săpun, prin care acestea se deosebesc de toate celelalte soluții coloide, este acțiunea lor de *spălare* (acțiunea detergentă) și capacitatea de *dispersare* (solubilizare) a altor substanțe; aceste proprietăți se datoresc, la rîndul lor, activității capilare (v. Cap. VI și VII) cu totul deosebite și mai ales caracterului *liofil, variabil cu compoziția sistemului* în care se găsesc.

E. Angelescu, pe baza unui vast material experimental acumulat în decursul timpului de școala romînească de chimie a coloizilor, arată următoarele fapte principale în legătură cu caracterul liofil al coloizilor de asociație electrolitici:

1. Factorii principali sau factorii *direcți* care determină caracterul liofil al coloizilor sînt: a) solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului (dispersoid, mediu); b) concentrația.

2. La rîndul lor, acești factori sînt influențați de: a) structura chimică a componentelor sistemului (de exemplu raportul grupelor amfifile), b) temperatura și c) substanțele străine (adaosuri), ca: acizii liberi în exces, electroliții cu cation comun, omologi inferiori ai moleculelor amfifile, substanțele solubile în micelele asociatelor etc.

Coloizii de asociație capilar-activi, numiți în tehnică și *agenți activi de suprafață*, se pot împărți în două grupe principale: 1) *electrolitici* sau *polielectroliți de asociație* și 2) *neelectrolitici* sau *neionici.*

1. *Polielectroliții de asociație* pot fi și aceștia la rîndul lor:

— *anionici*, cum sînt în primul rînd săpunurile (grupa acidă COO^-), sulfații acizi (grupa $-SO_4^-$), acizii sulfonici (grupa $-SO_3^-$) și esterii sulfonici și fosfații (grupa PO_4^{3-} sau $=PO_4^{2-}$);

— *cationici* printre care se numără în primul rînd derivații sărurilor cuaternare de amoniu (grupa caracteristică bazică $[-NR_3]^+$) și alte baze organice cu grupele caracteristice: $-N(CH_2CH_2OH)_2$, guanamină, chinolină;

— *amfionici* cu grupe caracteristice: $-N(R)COOH$, $(NCH_2COOH)_2 \cdot C_2H_4$, $-N(CH_3)C_2H_4SO_3H$.

2. *Coloizii de asociație neionici* posedă ca grupe active (hidrofile) radicalul OH^- sau lanțul polietilen-oxidic. Din această clasă fac parte:

— poligliceril-esterii acizilor grași;
— polietilen-oxizii condensați cu
a) acizii grași; *b)* alcoolii grași;
— esterii zaharozei;
— octil- și nonil-fenolii.

Scanned with OKEN Scanner

Sînt, de asemenea, capabili să treacă în mod spontan — prin simplă dizolvare — în stare de asociate (micele) coloidale, aflate în echilibru termodinamic „nefrînat“ (J. Stauff) și unii coloranți organici, cum sînt : benzo-purpurinele, albastrul de metilen, roșul și rubinul de Congo, pinacianolul și alți coloranți cianinci, ca : pinaverdolul, pinacriptolul etc.

În rezumat, coloizii de asociație se pot clasifica, deci, după următoarea schemă generală, care va fi urmată în descrierea acestei clase de coloizi :

Coloizi de asociație
- Capilar-activi (agenți activi de suprafață)
  - polielcetruliți
    - — anionici
    - — cationici
    - — amfionici
  - neianici
- Ne-sau slab capilar activi (coloranți coloidali)

Sinteza tuturor combinațiilor care fac parte din clasele de mai sus decurge în modul cunoscut din chimia organică pentru fiecare clasă de combinații sau funcțiuni organice, arătate. În cele ce urmează se vor descrie numai structura coloidală (structura secundară) a acestor coloizi și proprietățile lor speciale : electrochimice, termodinamice, optice etc.

§ 2. STRUCTURA MICELARĂ ȘI PROPRIETĂȚILE SPECIALE ALE COLOIZILOR DE ASOCIAȚIE

a. Structura micelelor de asociație în soluție diluată. Unitatea structurală principală, *micela*, din care sînt formați coloizii de asociație, ia naștere pe baza afinității grupelor polare sau liofile ale acestora față de mediul în care se formează (dizolvantul) și pe baza deosebirilor foarte mari dintre cele două părți ale moleculelor componente (fig. X. 1). Asemenea molecule formate din două grupe diferite s-au denumit la început molecule „amfipatice“ (H a r t l e y). Este însă mai rațional să se denumească molecule „amfifile“, după propunerea făcută ulterior de Windsor — spre a arăta că în realitate cele două grupe antagonice nu „se resping“ — ci au o atracție mult mai mare față de grupele (sau suprafețele) asemănătoare decît față de cele cu caracter opus[1]).

Ca urmare a acestei structuri, părțile *lipofile* (sau liofobe) ale moleculelor formate, la săpunuri, din catene hidrocarbonate, se îndreaptă în sens opus mediului polar; prin atracția reciprocă, sau mai exact prin „extrudere“ ele se dispun apoi sub diferite forme, dintre care cea mai probabilă este forma *sferică*, pe care o iau și lichidele în stare de picături foarte mici (fig. X. 2).

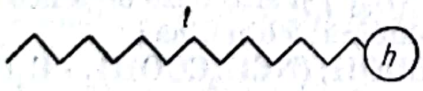


Fig. X.1. Modelul unei molecule amfifile :
l — partea lipofilă (liofobă), *h* — partea hidrofilă (liofilă).

Măsurînd precis numerele de transport electrolitic ale unor substanțe amfifile — cum este bromura de hexadecil (cetil)-piridiniu, Hartley a verificat efectul formării micelelor asupra transportului electrolitic al fiecărei din cele două părți componente ale micelelor : micela propriu-zisă (în cazul de față radicalii cetil-piridiniu asociați) și contraionii micelei (Br⁻). S-a constatat astfel că,

[1]) Forțele de respingere propriu-zise, dintre moleculele independente nu se manifestă după cum se arată în graficul forțelor van der Waals (fig. 1 din Anexă) decît la distanțe foarte mici, cum sînt distanțele la care se exercită forțele de respingere Born, fiind invers proporționale cu puterea a zecea a distanței.

pe măsură ce numărul micelelor creşte, datorită creşterii concentraţiei, conductibilitatea micelelor creşte şi ea brusc, (curba *1*, fig. X. 3), în timp ce conductibilitatea contraionilor scade în acelaşi domeniu foarte mult (curba *2* fig. X. 3).

Rezultatul global al acestei acţiuni deosebite a formării micelelor asupra conductibilităţii era cunoscut mai de mult, fiind stabilit prima dată de

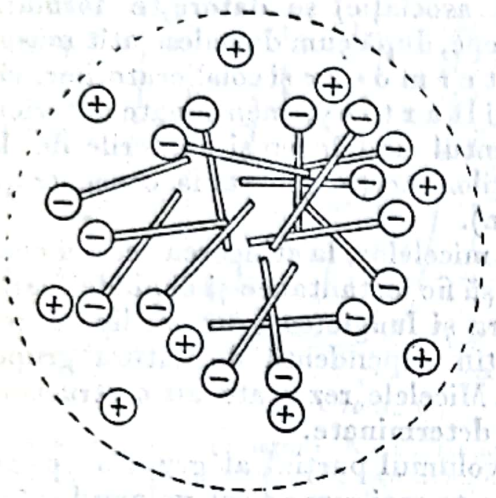


Fig. X.2. Micelă sferică de molecule amfifile asociate (modelul lui Hartley, 1934).

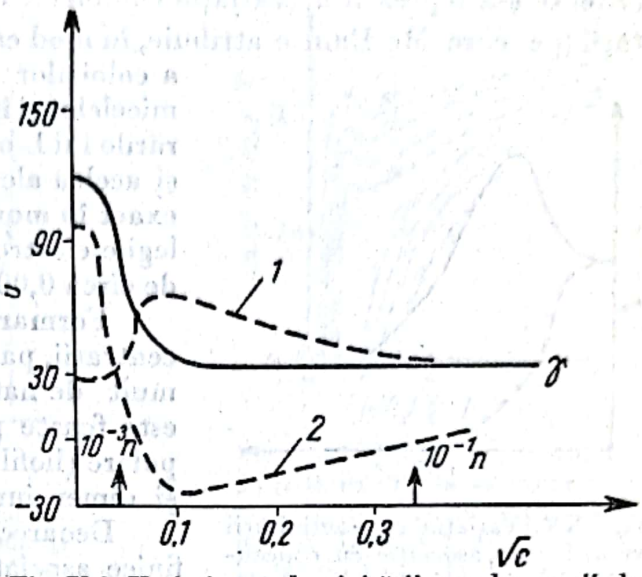


Fig. X.3. Variaţia conductivităţii γ a bromurii de cetil-piridiniu (curba continuă) şi a mobilităţilor *u* ale celor doi ioni componenţi : $CtPy^+$ (*1*) Br^- (*2*), în funcţie de concentraţie, după măsurările lui Hartley (curbele întrerupte).

M c B a i n. Prin formarea micelelor, suprafaţa de separaţie a acestora scade în raportul $1 : m^{1/3}$ (*m* fiind numărul moleculelor asociate) şi ca efect al legii Stokes (v. Cap. II), conductibilitatea creşte, ca mai sus.

În acelaşi timp, micelele formate exercită o acţiune de frînare asupra contraionilor antrenînd cu ele şi o parte din aceştia (în total 37% din totalul sarcinilor + şi —), astfel încît dintr-un număr total de 50 de sarcini, sau contraioni echivalenţi, micela rămîne doar cu 13 sarcini proprii, restul de 37 fiind neutralizate de contraionii antrenaţi în sens opus sensului de transport electrolitic (spre anod). Din această cauză, conductivitatea (numărul de transport) contraionilor variază în sens invers (scade) pe măsura formării micelelor, cum s-a arătat şi în figura precedentă.

Fenomenul s-a verificat şi pe altă cale, eliminînd acţiunea sferei ionice a micelelor prin efectul Wien adică prin aplicarea unui cîmp electric foarte puternic soluţiei (250 kV/cm). În acest caz şi conductivitatea totală a săpunurilor creşte cu concentraţia, trecînd printr-un maxim (fig. X. 4) analog maximului corespunzător micelelor separate, din figura precedentă. În cîmp electrostatic normal, conductivitatea tuturor polielectroliţilor de asociaţie trece printr-un minim, determinat prima dată de Mc Bain, şi care este cu atît mai pronunţat cu cît numărul atomilor de carbon al catenelor lipofile este mai mare.

Concentraţia corespunzătoare acestui minim, care se constată şi pe curbele de variaţie ale altor mărimi, denumită de J o n e s şi B u r y (1927) *concentraţia critică micelară*, este cuprinsă între 0,05 şi 0,1 n.

Scanned with OKEN Scanner

Pînă la această concentrație, conductivitatea prezintă o scădere cu totul anormală față de legea de variație a conductibilității electroliților tari (D e b y e-H ü c k e l-O n s a g e r) în conformitate cu care conductibilitatea echivalentă ar fi trebuit să varieze liniar cu $\sqrt{c}$ (de aceea în toate graficele precedente s-a reprezentat variația conductivității cu $\sqrt{c}$). Scăderea conductibilității (pe care Mc Bain o atribuie, în mod eronat, comportării ca electroliți slabi a coloizilor de asociație) se datorește formării micelelor și începe, după cum dovedesc atît măsurările lui L o t t e r m o s e r și colaboratorilor, cît și acelea ale lui H a r t l e y, menționate anterior, exact în momentul cînd încep și abaterile de la legile electroliților tari (în general la concentrații de circa 0,001 n).

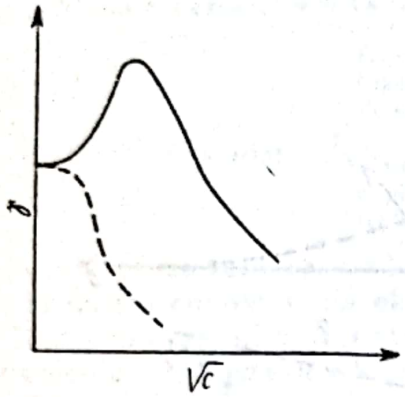


Fig. X.4. Variația conductivității coloizilor de asociație cu concentrația în cîmpuri electrice puternice (efect Wien). Curba întreruptă reprezintă variația în cîmp normal.

Formarea micelelor, la atingerea acestei concentrații, pare să fie instantanee și depinde foarte mult de natura și lungimea grupelor lipofile; ea este foarte puțin dependentă de natura grupei polare (liofile). Micelele rezultate au o structură și dimensiuni determinate.

Deoarece volumul parțial al grupelor parafinice asociate este mai mare decît volumul stării solide cristalizate și egal cu al stării de lichid ordinar, rezultă că lanțurile hidrocarbonate nu sînt nici răsucite (ghem), nici depărtate prea mult între ele (v. fig. X. 2).

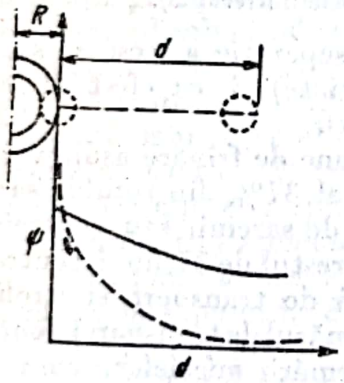


Fig. X.5. Variația potențialului superficial ψ al unei micele (de rază R) în raport cu distanța d pînă la contraionii săi (curba întreruptă reprezintă același potențial dintre doi ioni simpli).

Micelele au raza aproximativ egală cu lungimea catenelor parafinice (sau ceva mai mică) și conțin un număr de molecule asociate (N) determinat, care se poate calcula în funcție de numărul atomilor decarbon (n) al fiecărei catene cu relația :

$$N = \frac{0{,}139}{n}(1{,}25\ n - 1)^3. \qquad (X.3)$$

Această relație este dedusă considerînd densitatea micelei $\rho = 0{,}77$, distanța dintre catene $\delta = 2{,}5$ Å și raza micelelor mai mică cu 1 Å față de lungimea catenelor (H. E. G a r r e t, în D. K. D u r h a m).

Grupele polare ale moleculelor asociate, orientate spre exteriorul acestora, sînt la aceeași distanță una de alta ca și într-o soluție 0,1 n de electrolit 1 :1 (circa 8,6Å). Sarcinile lor se comportă ca și cum ar fi concentrate toate în centrul micelei unde este și centrul lor de greutate. Fiind scufundați într-un mediu cu permitivitate dielectrică mult mai mică, ionii asociați prezintă în imediata lor apropiere un potențial superficial ψ mult mai mic decît potențialul ionilor simpli (care este ∞ la distanța zero), dar care scade în schimb mult mai puțin cu distanța, fiind, relativ, mult mai mare în exteriorul micelelor din cauza asocierii (fig. X. 5).

Scanned with OKEN Scanner

Prin creşterea concentraţiei, sferele de acţiune ale potenţialului micelelor se întrepătrund şi o parte din contraionii aderenţi la micele se eliberează mărind conductibilitatea totală a soluţiei (creştere pe care Mc Bain o atribuise, iniţial, asocierii moleculelor, de fapt terminate în acest stadiu).

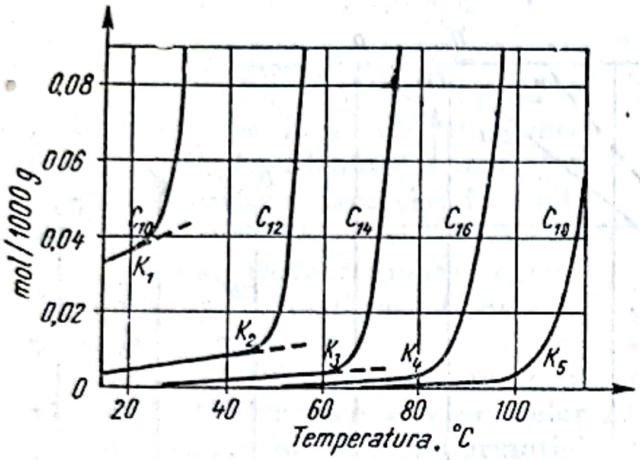


Fig. X.6. Variaţia punctului Krafft (temperatura de clarificare) K al soluţiilor de alchil-sulfonaţi de sodiu (de la 10 la 18 atomi de carbon) (Tartar şi Wright, 1939).

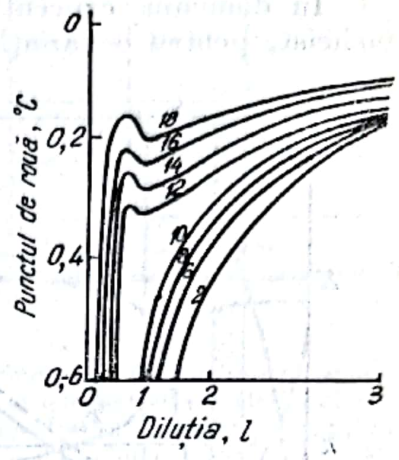


Fig. X.7. Variaţia punctului de rouă cu diluţia sărurilor de potasiu ale acizilor graşi (de la 2 la 18 atomi de carbon) la temperatura de 90°C (Mc Bain şi Samson, 1920).

Numeroase alte fapte, cu totul independente de consideraţiile precedente, confirmă aceleaşi concluzii. În apropierea concentraţiei critice micelare (c_{CM}), solubilitatea sau punctul Krafft (fig. X.6), presiunea osmotică, tensiunea superficială (σ), tensiunea de vapori p (determinată de Mc Bain prin metoda punctului de rouă; fig. X.7), creşterea indicelui de refracţie (Δn), absorbţia şi difuziunea luminii prezintă variaţii bruşte, care depind de lungimea catenelor parafinice în acelaşi mod, la toate substanţele asemănătoare săpunului. În fig. X.8 se reprezintă variaţia principalelor caracteristici fizico-chimice în domeniul c_{CM} al dodecil-sulfatului de sodiu (Hess, Philippoff, Kiessig). Considerînd difuziunea luminii (efectul Tyndall) pe micelele unui polielectrolit de asociaţie, formate conform ecuaţiei:

$$K[C^+] + j[A^-] \rightleftarrows A_j C_K^{(j-K)-} \ldots \qquad (X.4)$$

Vald (1950) a dedus, pe baza unor completări aduse anterior de Hutchinson teoriei termodinamice a difuziunii, următoarea relaţie a turbidităţii τ (v. şi Cap. IV):

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{K+1}{j}. \qquad (X.5)$$

Cu ajutorul acestei relaţii se stabileşte faptul constatat şi experimental, că turbiditatea soluţiilor de săpun creşte cu cantitatea de electrolit adăugat (deoarece în acest caz numărul contraionilor proprii, disociaţi, K, trebuie conform legii acţiunii maselor să scadă). Ca urmare a acestui efect, raportul Hc/τ, caracteristic difuziunii soluţiilor, rămîne constant deasupra concentra-

Scanned with OKEN Scanner

ției critice micelare (v. fig. X. 9) și permite chiar determinarea mărimi micelelor sau a numărului j din relația X. 5.

Asocierea moleculelor amfifile poate fi prevăzută și teoretic, pe baza termodinamicii chimice și statistice.

În domeniul concentrației critice micelare c_{CM} procesul de asociere fiind încheiat, pentru o variație foarte mică a potențialului chimic este necesară

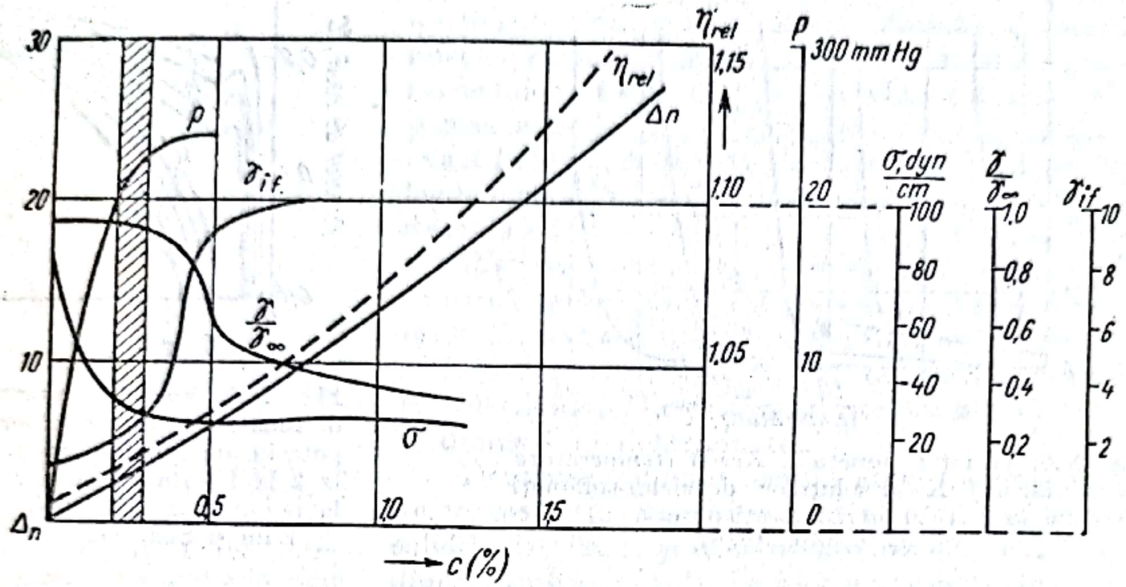


Fig. X.8. Variația bruscă a caracteristicilor fizico-chimice în domeniul c_{CM} al dodecil-sulfatului de sodiu. Simbolurile mărimilor reprezentate sînt aceleași cu simbolurile din text, unde se discută fiecare mărime.

contribuția unui număr foarte mare de molecule (v. II.11 Anexă). Dacă temperatura sistemului variază, atunci și concentrația maximă de echilibru termodinamic (solubilitatea) variază brusc la o anumită temperatură (punctul Krafft). Dacă temperatura rămîne constantă, atunci efectul termic al dizolvării va fi foarte mic pentru o aceeași variație a potențialului chimic și variația acestuia va fi determinată, în cea mai mare parte, de *creșterea entropiei* pe seama schimbărilor structurale profunde care au loc în sistem (formarea micelelor).

Astfel, în cazul dodecil-sulfatului de sodiu, cunoscînd că:

$$\Delta\mu = -10{,}6 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H = -0{,}4 \text{ kcal/mol}$$

rezultă conform relației cunoscute:

$$\Delta\mu = \Delta H - T\Delta S$$

o variație a entropiei de disociere:

$$T\Delta S = 10 \text{ kcal/mol}.$$

Teoretic, se deduc pentru variațiile entropiei de formare ale asociatelor valori și mai mari. Dacă se calculează, de exemplu, constanta de echilibru (asociere) a ecuației (X. 4), conform legii acțiunii maselor:

$$K = \frac{c_j}{(c - c_j)^j \; c^K \left(1 - \frac{K}{j}\right)^K}, \qquad (X.6)$$

în care j şi K sînt numerele ionilor asociaţi, se obţine, plecînd de la relaţia termodinamică statistică a energiei libere din Anexa II (relaţia 33):

$$\Delta\mu = \Delta F = -RT \ln K$$

pentru

$$c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$$

$$c_K = \frac{1}{2} c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ n}$$

$$j = 50 \text{ şi } K = 30;$$

$\Delta\mu \approx -180$ kcal/mol micele din care, căldura de dizolvare (asociere) fiind totdeauna foarte mică (circa 0,2 kcal/mol după G o d d a r d, H o e v e, B e n s e n 1957), se deduce o valoare foarte mare a entropiei de formare, verificată şi experimental.

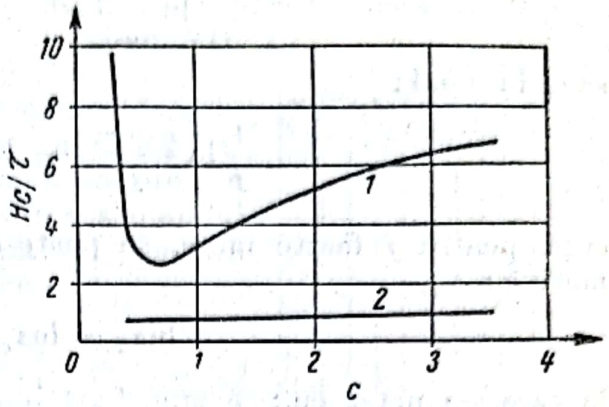


Fig. X.9. Variaţia funcţiei de difuziune a luminii (Hc/τ) cu concentraţia dodecil-sulfatului de sodiu singur (curba *1*) şi în prezenţa NaCl de concentraţie 0,046 m (curba *2*) (E. Hutchinson, 1954).

Această creştere foarte mare a entropiei de formare a asociatelor se datoreşte, probabil, conformaţiei determinate a micelelor rezultate şi eliberării concomitente a unui număr foarte mare de molecule de apă (moleculele care sînt legate de lanţurile parafinice, atunci cînd acestea sînt libere, în apă).

Asocierea are loc atunci cînd energiile de interacţiune (w_{12}, w_{11} şi w_{22}) satisfac relaţia amintită la teoria modelului cuasicristalin a soluţiilor coloizilor liofili (Cap. IX):

$$w_{12} > \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})$$

care se poate calcula mai exact şi pe baza relaţiilor termodinamice, aplicate în evaluările precedente după cum se arată în continuare.

Fie, ecuaţia (X.1) a asocierii moleculelor neutre.

Scriind conform relaţiei (II.11) din Anexă:

$$\frac{a_1}{a_2^j} = K_j = e^{-\Delta F/RT}$$

şi în soluţii foarte diluate, $a_2 = x_2$ şi $a_1 = x_j$, unde $x = x_2 + jx_j$ şi deci

$$x_j = \frac{x - x_2}{j}$$

se obţine din relaţia amintită mai sus (II. 11, Anexă):

$$\Delta F = \mu_0 - j \cdot \mu$$

Notînd cu:

$$\Delta\mu = \frac{\Delta F}{j} = \frac{\mu_0}{j} - \mu = \mu_{0j} - \mu$$

Scanned with OKEN Scanner

și din nou :

$$\ln \frac{a_1^{1/j}}{a_2} = -\frac{\Delta F}{j \cdot RT} = -\frac{\Delta \mu}{RT}$$

sau, în final :

$$\frac{1}{j} \ln \frac{x - x_2}{j} - \ln x_2 = -\frac{\Delta \mu}{RT}$$

care, pentru j foarte mare, se poate scrie mai simplu sub o formă aproximativă :

$$\ln x_2 = \ln x_{c_{CM}} = \frac{\Delta \mu}{RT} \qquad (X.7)$$

în care s-a notat cu :

$$x_{c_{CM}} = x_2$$

concentrația critică micelară.

Din valoarea (X.7) a energiei libere de formare a asociatelor se poate calcula apoi și variația concentrației critice micelare $x_{c_{CM}}$ cu cantitatea de electrolit x_c, sau cu numărul de contraioni adăugați. În acest caz, ținînd seama de ecuația (X.4), condiția de echilibru termodinamic se scrie sub formă diferită :

$$x_{j,c} / x_a^j \cdot x_c^K = e^{-j \cdot \Delta \mu / RT}$$

de unde, într-un mod analog, se află o ecuație în x_a (concentrația polielectrolitului asociat) al cărei maxim (corespunzător c_{CM}) este dat de ecuația :

$$\ln x_{c_{CM}} = \frac{\Delta \mu}{RT} - \frac{K}{j} \ln x_c. \qquad (X.8)$$

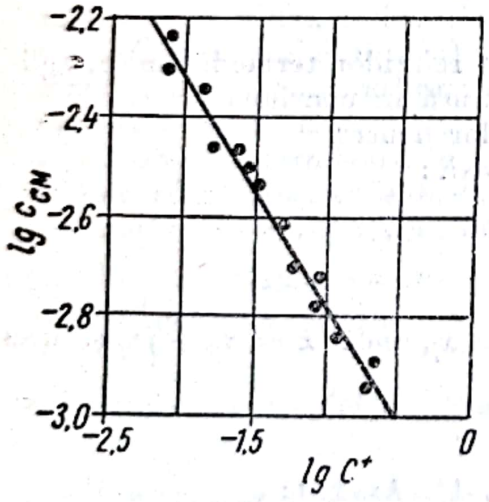


Fig. X.10. Variația liniară a c_{CM} cu concentrația contraionilor (C^+) în reprezentare dublu logaritmică, după determinări experimentale efectuate de Corrin și Harkins (dodecil-sulfat de sodiu în prezența clorurilor și sulfaților alcalini).

Această relație, care se verifică experimental (Corrin și Harkins, 1947), arată, că: *numărul asociatelor scade prin adăugarea de contraioni*, deoarece raportul (K/j) dintre *numărul contraionilor legați de o aceeași micelă și numărul moleculelor asociate este totdeauna constant* ca și *mărimea micelelor* (fig. X.10).

Structura micelelor nu depinde deci decît de concentrația și structura moleculelor amfifile, toate considerațiile precedente fiind valabile numai în soluțiile diluate ($c \leqslant c_{CM}$).

În domeniul c_{CM} și la concentrații mai mari se produc totdeauna efecte secundare, cum sînt *hidroliza* (Lottermoser) și *structurarea* cu formarea de structuri anizometrice.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul roentgenografic al soluţiilor de săpun efectuat succesiv de H e s s şi G u n d e r m a n n (1937), P h i l i p p o f f şi K i e s s i g (1939) şi J. S t a u f f (1939) a permis să se identifice elemente cristaline [cristale lichide, sau stări smectice mezomorfe (v. Cap. VI)] chiar şi în soluţiile mai diluate (0,01 n).

Din acest studiu a rezultat că lungimea cristalelor lichide sau solide ale săpunurilor prezintă întotdeauna două perioade de identitate deosebite: o perioadă mai mare care variază cu starea săpunului (egală cu lungimea l a celulelor elementare) şi o altă perioadă mai mică şi constantă, egală cu:

$$a = 4{,}4 \text{ Å}.$$

În soluţii diluate, ambele dimensiuni tind spre o valoare comună, micelele avînd fiecare fie o formă sferică, menţionată anterior (modelul Hartley), fie o formă izometrică regulată (modelul Philippoff; fig. X.11). Întrucît însăşi c_{CM} variază foarte mult cu structura moleculelor asociate (mărime, izomerie etc.) fiind cu atît mai mică cu cît grupa parafinică (lungimea catenelor hidrocarbonate) este mai mare (tabela X.1), concentraţiile la care sînt valabile aceste concluzii depind şi ele foarte mult de natura săpunului.

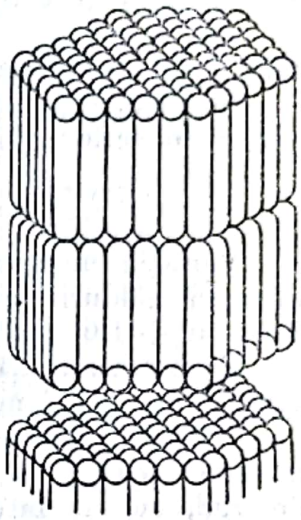


Fig. X.11. Micelă izometrică poliedrică a moleculelor de săpun asociate în soluţii diluate (modelul Philippoff).

TABELA X.1

Variaţia c_{CM} (mol/l) a alchil-sulfonaţilor de sodiu cu lungimea catenelor

Numărul atomilor de carbon ai catenei	10	12	14	16
c_{CM}, determinat din curba conductibilităţii echivalente	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—
c_{CM}, din curba indicelui de refracţie	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$

În seriile omologe de compuşi organici, c_{CM} variază de obicei regulat, urmînd o regulă asemănătoare regulei Traube a activităţii capilare (v. Cap. VII).

Această regulă, stabilită de J. S t a u f f (1938-1939), se exprimă prin relaţia generală:

$$\lg c_{CM} = nA + B \qquad (X.9)$$

în care A şi B sînt două constante, iar n este numărul de atomi de carbon din moleculă.

Astfel, sărurile acizilor graşi satisfac relaţia:

$$\lg c_{CM} = 2{,}26 - 0{,}23 \text{ n}$$

şi sărurile alchil-sulfaţilor, relaţia (K l e v e n s , 1950):

$$\lg c_{CM} = 1{,}26 - 0{,}275 \ n.$$

Scanned with OKEN Scanner

Această variație se datorește energiei libere de formare (ΔF sau $\Delta\mu$), care după Stauff se compune aditiv din energiile libere de asociere a grupelor CH_2 din moleculă. În acest caz, conform relației (X.7) rezultă:

$$\lg c_{CM} = l\Delta\mu$$

unde l este lungimea catenei.

În cazul săpunurilor *simple*, ținînd seama și de relația (X. 9) această relație se scrie:

$$\lg c_{CM} = -0{,}275n + 1{,}26.$$

Variația energiei libere de formare a micelelor se datorește, la rîndul ei, variației căldurii de dizolvare, care crește în seriile omologe ale alcoolilor grași cu + 1,6 kcal/mol pentru fiecare grupă CH_2.

Ca urmare a acestei creșteri, entropia de dizolvare poate să scadă, atingînd chiar valori negative, respectiv pozitive ale energiei libere.

Scăderea entropiei de formare a asociatelor corespunde unei *ordonări* în micele care fixează în jurul lor un număr cu atît mai mare de molecule de *apă*, cu cît interacțiunile micelelor cu mediul dizolvant sînt mai mari, de exemplu prin grupele amino, alcoolice, esterice, nitrilice etc. (H o e v e și B e n s e n, 1957).

b. Solvatarea. Solvatarea micelelor de asociație depinde de foarte mulți factori chiar la una și aceeași substanță.

Astfel, după cercetările lui H. T h i e l e (1949—1952), la *p*H mai mic decît 9, sărurile de sodiu ale acizilor grași sînt mai puțin disociate și deci mai puțin *hidrofile*. În soluțiile *alcaline*, prin creșterea gradului de disociere al grupelor COOH, crește și hidrofilia acestora, micelele de săpunuri fiind pătrunse atunci mai mult de dipolii apei.

În general, atracția electrostatică dintre particulele solvatate și moleculele dizolvantului variază *invers proporțional cu divergența cîmpului coulombian-ionic de forțe* (z/r^3, z fiind numărul de sarcini și r — distanța dintre ele). De aceea straturile de solvatare ale tuturor particulelor coloide sînt relativ subțiri și nu depășesc, de regulă, 1—2 rînduri de molecule.

Totuși, după formarea acestor straturi suprafața particulelor se liofilizează complet și poate primi în continuare și alte straturi prin udare și etalare. Aceste straturi de dizolvant, suplimentare, din jurul micelelor, se pot întinde apoi pînă la $10^3 - 2\cdot10^3$ Å și posedă chiar proprietăți *mecanice* (duritate, frecare, modul de rezistență) caracteristice, care au fost studiate în deosebi de școala sovietică a lui B. V. D e r e a g h i n și P. A. R e h b i n d e r.

Ele pot să explice stabilitatea și celelalte comportări (acțiune detergentă etc.) ale săpunurilor, la fel ca și acțiunile electrostatice ale ionilor. Apare astfel o forță suplimentară în straturile de solvatare, și anume presiunea de despicare, amintită și în Cap. VI.

Pe lîngă solvatarea *externă*, propriu-zisă, solvatarea mai poate avea loc de asemenea și în interiorul micelelor sau între micele, în straturile micelare (la soluții concentrate). În fig. X.12 sînt reprezentate schematic cele trei feluri deosebite de solvatare a micelelor coloide. Solvatarea și desolva-

Scanned with OKEN Scanner

tarea particulelor coloide determină foarte multe comportări speciale ale sistemelor coloide.

Prin desolvatare, particulele coloide devin mai instabile alipindu-se între ele prin fenomene de *coagulare* (la coloizi liofobi), *salifiere* şi *coacervare* (la coloizii liofili). Capacitatea de salifiere a soluţiilor de săpun şi a altor soli

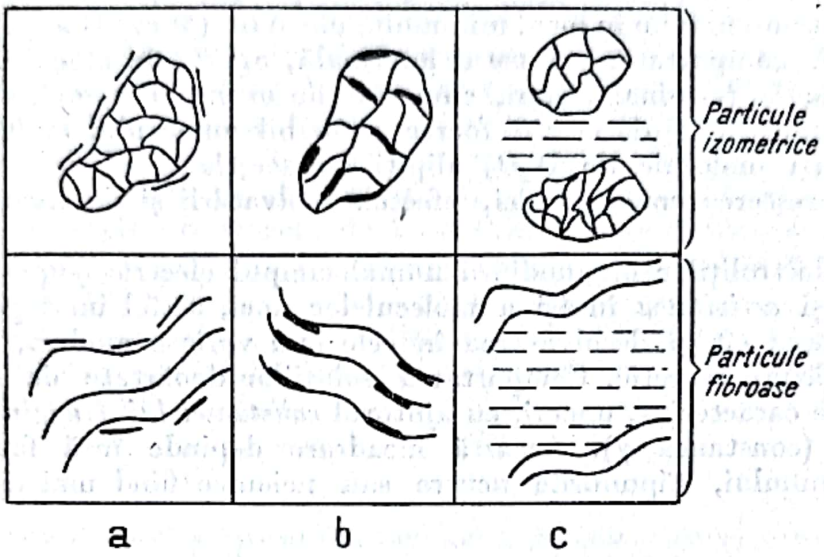


Fig. X.12. Cele trei feluri deosebite de solvatare a particulelor coloide :

a — solvatare propriu-zisă (externă); *b* — solvatare intramicelară; *c* — solvatare intermicelară (solubilizare coloidală). Liniile scurte, reprezintă particulele dizolvantului care solvatează micelele.

liofili creşte, în general, cu afinitatea pentru dizolvant (solubilitatea) a sărurilor care produc salifierea, cum şi cu cantitatea de dizolvanţi străini, nemiscibili (H. R. K r u y t). În fenomenul de coacervare (Cap. IX) fracţiunea mai concentrată a coacervatului formată din particule (micele) acoperite nu-

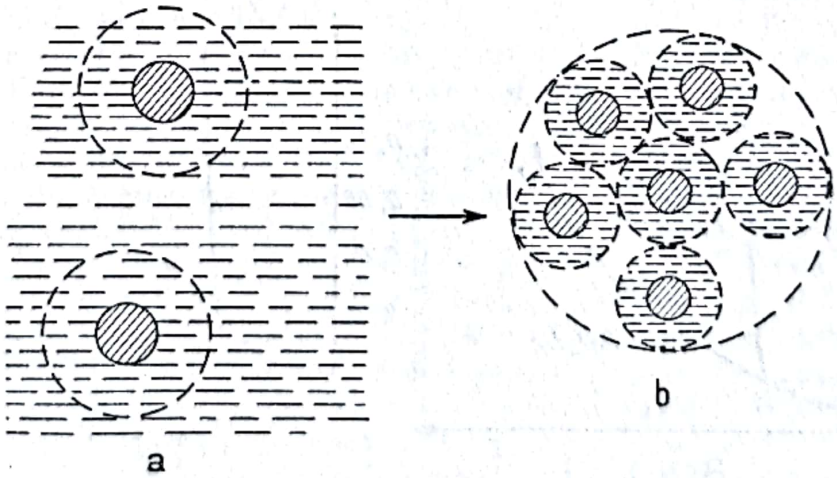


Fig. X.13. Coacervarea particulelor coloide liofile (*a*), prin desolvatare parţială şi alipirea particulelor desolvatate sub un strat de solvatare comun, mai subţire (*b*).

mai cu primul strat de dizolvant se unesc între ele, însușindu-și un strat comun de solvatare, care le conferă aceeași stabilitate ca și a particulelor mai solvatate (v. fig. X.13).

La unii coloizi de asociație, influența structurii asupra solvatării este atît de mare, încît chiar și conductibilitatea echivalentă a soluțiilor diluate, atît de caracteristică soluțiilor de săpun, își poate schimba mersul trecînd printr-un maxim în locul minimului obișnuit (M c. B a i n).

Această comportare, cu totul anormală, apare de obicei la săpunurile cu grupe liofile, terminale, mari, cum sînt de exemplu combinațiile de tipul triamil-amoniu și se datorește foarte probabil numărului mult mai mic de contraioni (și molecule de H_2O) alipiți de aceștia.

Prin creșterea concentrației, efectele solvatării și desolvatării cresc și mai mult.

Ionii electroliților nu modifică numai cîmpul electric (superficial) al micelelor, ci și *activitatea* însăși a moleculelor apei, astfel încît pot determina atît solvatarea cît și desolvatarea în cele mai variate moduri, care arareori pot fi prevăzute teoretic. Comportarea soluțiilor depărtate de soluțiile ideale se poate caracteriza, uneori, cu ajutorul *constantei lui Huggins* a soluțiilor neregulate (constanta χ). Această încadrare depinde însă foarte mult de natura săpunului, săpunurile neutre sau neionice fiind mai ușor de tratat teoretic.

§ 3. STRUCTURA COLOIZILOR DE ASOCIAȚIE ÎN SOLUȚII CONCENTRATE ȘI SCHIMBĂRILE LOR DE STARE

Dizolvarea săpunurilor și a substanțelor asemănătoare prezintă aceeași comportare, caracteristică solilor liofili, ca și dizolvarea compușilor macromoleculari (v. Cap. IX.). La o temperatură dată, orice coloid de asociație, sau se dizolvă în cantitate apreciabilă, formînd o soluție limpede, izotropă și fluidă, sau nu se dizolvă decît prea *puțin*, formînd un amestec eterogen, tulbure și vîscos.

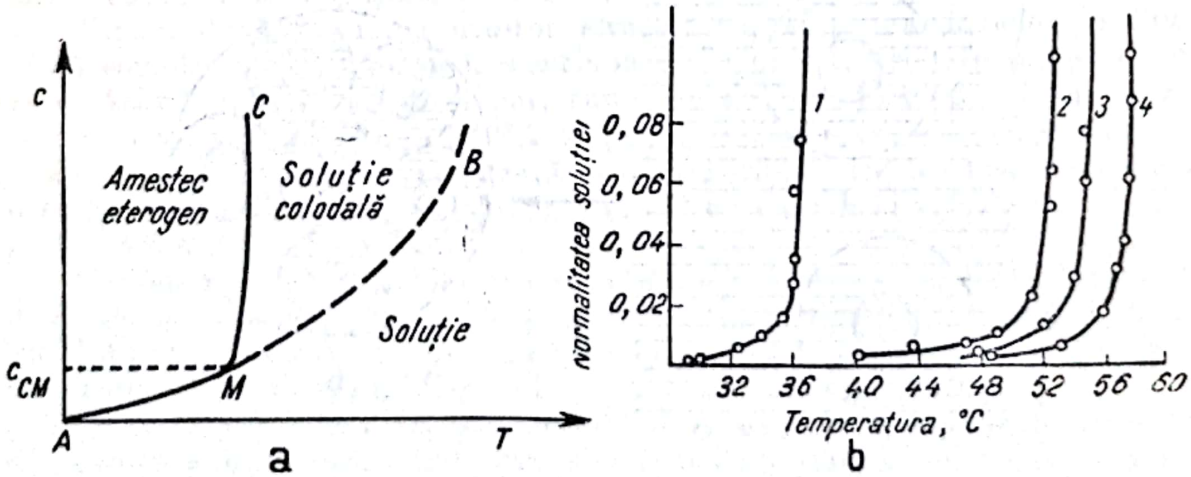


Fig. X.14. Variația solubilității săpunurilor cu temperatura:
a — diagrama de stare a soluțiilor de săpun; *b* — curbele de solubilitate ale acidului cetil-sulfonic (*1*) și ale sărurilor sale de: K (*2*), Li (*3*) și Na (*4*).

Temperatura minimă la care are loc această variație bruscă a solubilității coloizilor de asociație, denumită *punctul Krafft*, este una din caracteristicile fundamentale ale săpunurilor (punctul M din fig. X.14, *a*).

Deasupra curbei de solubilitate (curba AMC din fig. X.14 *a*) sistemele săpun + dizolvant sînt eterogene, anizotrope, fiind formate dintr-un amestec de soluție (omogenă) și diferite dispersii coloidale ale cristalitelor de săpun insolubile (liofobe). Aceste cristalite sînt particule anizometrice de săpun cristalizat, lamelare sau fibroase, cu o structură diferită de aceea a micelelor din soluțiile coloidale (domeniul cuprins între curbele MB și MC ale diagramelor din fig. X.14, *a*). Curba de solubilitate urmează într-un interval mai restrîns de temperatură o ecuație logaritmică de forma $\ln c\ (1-x) = A + BT$ (Hartley și Murray, 1935, fig. X.14, *b*).

Uneori, o astfel de trecere de la o soluție coloidă limpede, izotropă, la un amestec eterogen tulbure, se poate realiza și prin ridicarea temperaturii uneia și aceleiași soluții.

Această temperatură caracteristică numai agenților *neionici*, cum sînt derivații polietilen-oxidului, denumită și *punct de ceață*, crește în general cu concentrația (tabela X.2)

TABELA X.2

Variația punctului de ceață cu concentrația soluțiilor de polietilen-oxid condensat cu *p-terț* octilfenol (raport molar 8 :1) deasupra c_{CM}

Concentrația detergentului %	0,01	0,015	0,020	0,030	0,05	0,1	0,5	5,0
Punctul de ceață, °C	>100	>100	38	48	48	49	50	50

Soluțiile coloide, concentrate, ale săpunurilor de sodiu ($c \geqslant 0{,}01$ n) încălzite și răcite brusc, separă un produs solid (gel), cunoscut din tehnologia săpunurilor sunt numele *săpun de miez* iar cele de potasiu rămîn, în aceleași condiții *fluide* sau *semifluide*.

Răcite treptat și agitate continuu, aceleași soluții prezintă efectul optic șliren (v. Cap. IV) au un aspect *mătăsos* și sînt puternic *birefringente*.

Anizotropismul și structura acestor soluții depind, în același timp, foarte mult și de pH (H. Thiele 1952). În soluțiile cu pH mai mic de 9 în care, după cum s-a arătat și mai înainte, micelele sînt mai puțin solvatate (din cauza disocierii foarte slabe), particulele de săpun au o structură lamelară. În soluțiile alcaline, în care se produce efectul invers, al solvatării, particulele săpunului au o structură fibroasă. Dubla refracție de curgere este pozitivă la $p\text{H} = 10{,}6$ și negativă la $p\text{H} = 9{,}0$, în mod reversibil.

În punctul de *inversiune* al birefringenței (polarizării), toți solii de săpunuri sînt *izotropi*, acest punct fiind identic cu punctul de echivalență al fiecărui săpun (A. Lottermoser).

Fiind încălzite din nou (după răcire), soluțiile săpunurilor prezintă, de asemenea, și fenomene de histereză a conductivității, a turbidității și a altor proprietăți. În domeniul de histereză, care este cu atît mai pronunțată cu

cît temperatura de la care se reîncălzește solul este mai joasă (fig. X.15), se disting trei etape ale procesului reversibil de transformare sol ⇄ gel și anume:

— etapa I de coagulare (floculare), fără gelifiere;

— etapa II, de gelifiere parțială și

— etapa III, de gelifiere totală.

În etapa a III-a începe uneori și *cristalizarea*, structura gelului și flocoanelor fiind *amorfă* (lamelară sau fibroasă).

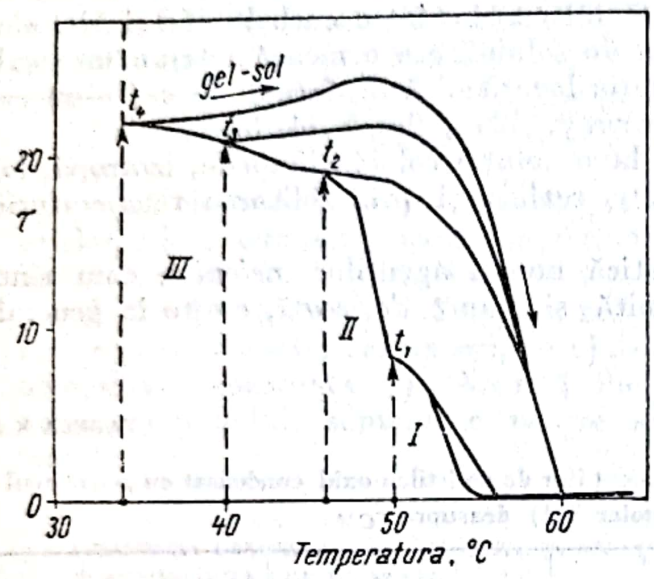


Fig. X.15. Variația turbidității aparente a unei soluții 0,1 n stearat de sodiu prin răcire și încălzire pornind de la patru temperaturi diferite (t_1, t_2, t_3, t_4) și cele trei etape ale transformării gel⇄ ⇄ sol (*I*, *II*, *III*), după E. Angelescu și colab. (cifrele sînt aceleași ca și în text).

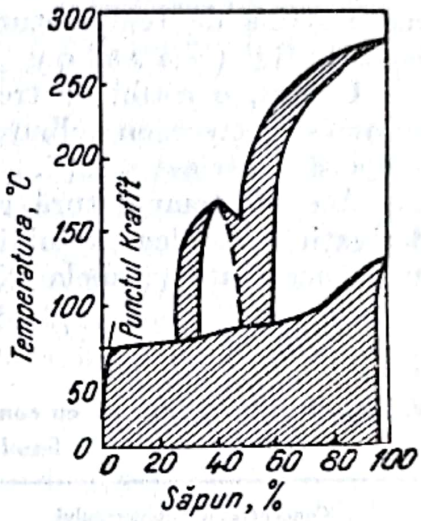


Fig. X.16. Diagrama de stare a soluțiilor apoase de palmitat de sodiu. Zona haşurată corespunde amestecurilor eterogene (Mc Bain, Vold și Frick, 1940).

La fel cu conductivitatea, și turbiditatea prezintă anomalii în acest domeniu, denumit de P. A. Thiessen domeniu de transformare *genotipă* sau *genotipie*, și permitivitatea dielectrică, indicele de refracție (și dubla refracție), căldura specifică și alte caracteristici (T h i e s s e n și colab., 1932-36).

Complicațiile care apar în acest domeniu se datoresc atît fenomenelor secundare care se produc în același timp cu schimbarea de stare: disociere electrolitică, hidroliză, cît și varietății particulelor care se pot forma în urma acestor fenomene. După H. R. K r u y t, în soluțiile de săpun se pot forma atît micele neutre, cît și micele ionice, în total patru feluri diferite de micele deosebite de ionii și moleculele neasociate.

Pe diagrama completă a tuturor transformărilor de fază care pot avea loc într-o soluție de săpun la diferite concentrații, (J. W. Mc B a i n, 1940); apar în general *patru zone* omogene, separate prin domenii de compoziție și structură eterogenă (fig. X. 16).

În stare solidă, săpunurile cristalizează în rețelele lamelare-ionice, după cum o dovedește și duritatea foarte mică a săpunului.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul roentgenografic al acestor cristale a arătat în mod sigur că și în soluțiile concentrate de săpun se formează aceleași rețele. Unitățile componente ale acestor cristale se unesc însă sub forme diferite, după concentrație și temperatură, formînd în general trei feluri de micele cristaline principale:

— *micele izometrice* (Philippoff; v. fig. X.11);

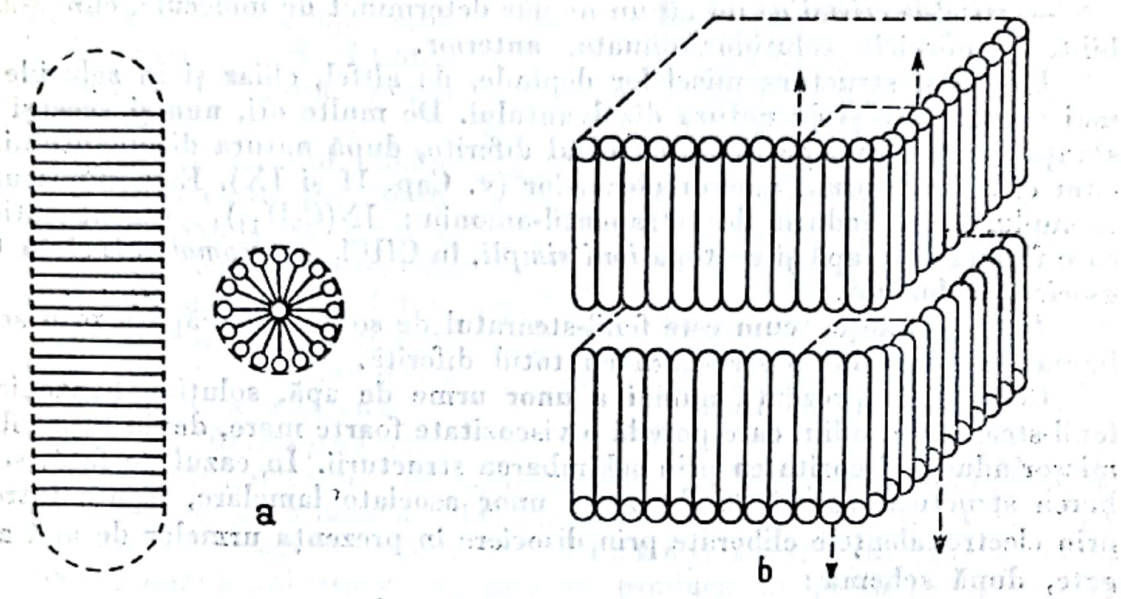


Fig. X.17. Micelele cristaline ale soluțiilor concentrate de săpun:
a — micelă cilindrică și secțiunea ei; *b* — micelă lamelară (liniile întrerupte indică locul unei unități).

— *micele lamelare* formate din două rînduri de lanțuri parafinice paralele, (forma sandviș determinată prima dată de J. Perrin; v. fig. X.17, *b*);

— *foițe suprapuse* formate din mai multe straturi de lamele separate între ele prin straturi de apă mai mici sau mai mari, după gradul de hidratare.

După P. Debye se poate forma, de asemenea, și un al patrulea fel de micele: *micele cilindrice, anizometrice*, care rezultă din alăturarea cap la cap a micelelor izometrice (fig. X.17, *a*).

Toate aceste forme prezintă cele două perioade de identitate amintite anterior: *l* perioada variabilă și *a* perioada constantă (4,4 Å). După cum rezultă din fig. X.18, primul parametru al rețelelor (*l*) scade cu concentrația săpunului, în mod diferit după natura și lungimea catenei acidului gras.

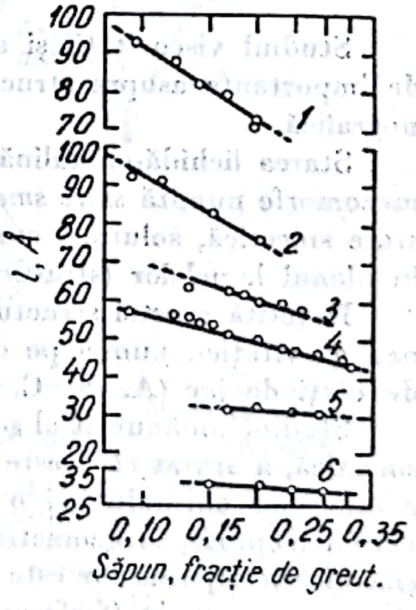


Fig. X.18. Variația lungimii *l* a celulelor elementare cristaline de săpun cu fracția de greutate a acestuia după date roentgenografice (Harkins, Matoon și Corrin, 1946):
1 — clorhidrat de lauril-amină; *2* — oleat de sodiu; *3* — mirist t de potasiu; *4* — laurat de potasiu; *5* — caprilat de potasiu; *6* — caprilat de sodiu.

În soluții diluate, formarea unor astfel de micele, chiar mai mici, este puțin probabilă (H a r k i n s, B e r n a l, C o r r i n) din trei cauze principale:

— *cantitatea de apă* înglobată în micele nu mai corespunde atunci parametrilor stabiliți;

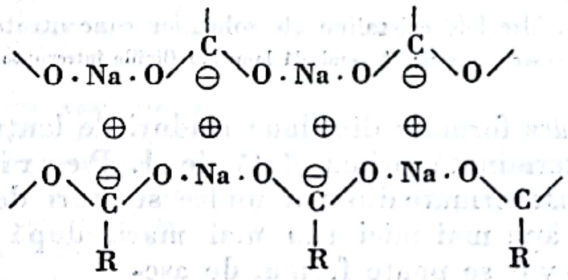
— *cantitățile de uleiuri* solubilizate sînt de asemenea diferite;

— *micelele cristaline* nu au un număr determinat de molecule, cum s-a stabilit, la micelele soluțiilor diluate, anterior.

Forma și structura micelelor depinde, de altfel, chiar și în soluțiile cele mai concentrate și de natura dizolvantului. De multe ori, una și aceeași substanță poate forma particule cu totul diferite, după natura dizolvantului, așa cum diferă și forma macromoleculelor (v. Cap. II și IX). Este cunoscut, de exemplu, cazul iodurii de tetrapentil-amoniu: $JN(C_5H_{11})_4$ (agent cationic) care formează în apă și acetonă *ioni simpli*, în $CHCl_3$, *macromolecule* și în CCl_4, *asociate* coloidale.

Alte substanțe, cum este fenil-stearatul de sodiu, pot căpăta prin schimbarea dizolvantului o structură cu totul diferită.

Chiar și în prezența numai a unor urme de apă, soluțiile benzenice de fenil-stearat de sodiu, care posedă o viscozitate foarte mare, devin brusc fluide, micșorîndu-și viscozitatea prin schimbarea structurii. În cazul de față, schimbarea structurii constă în formarea unor asociate lamelare, legate între ele prin electrovalențele eliberate prin disociere în prezența urmelor de apă adăugate, după schema:



Studiul viscozității și al curgerii a permis să se tragă concluzii tot atît de importante asupra structurii soluțiilor de săpunuri, ca și analiza roentgenografică.

Starea lichidă-cristalină, formată din rețele lamelare este una din stările mezomorfe numită *stare smectică* (v. în Cap. VI „Cristale lichide"). În această stare smectică, soluțiile, cum sînt soluțiile săpunurilor menționate, sînt *solide* în planul lamelelor (straturilor) și *lichide* pe direcția normală.

Datorită acestei structuri, soluțiile de săpun concentrate curg, sub acțiunea gravitației, numai pe direcția planelor lamelelor respective, ca un pachet de cărți de joc (A. S. C. L a w r e n c e).

Studiul amănunțit al soluțiilor concentrate de săpun, în stare mezamorfă smectică, a arătat că aceste soluții nu au textura (structura secundară) simplă a lamelelor obișnuite, ci o formă de „conice focale", cum sînt ciclidele lui Dupin (suprafețele geometrice inverse torului). Consistența păstoasă a stării smectice a săpunurilor este datorită tocmai acestei texturi speciale. Prin solicitare transversală (forfecare) corpurile cu o astfel de textură conică focală,

în același timp cu alunecarea, (curgerea), suferă și o deformare mecanică, neelastică. (v. fig. X. 19).

Stabilitatea texturii conice focale depinde foarte probabil și de prezența altor substanțe străine. Peliculele de săpun studiate de P e r r i n (v. Cap. VI) nu au, de exemplu, o astfel de textură, ci sînt niște *simple straturi subțiri*, plane, fiind obținute prin dezvoltare într-un singur plan.

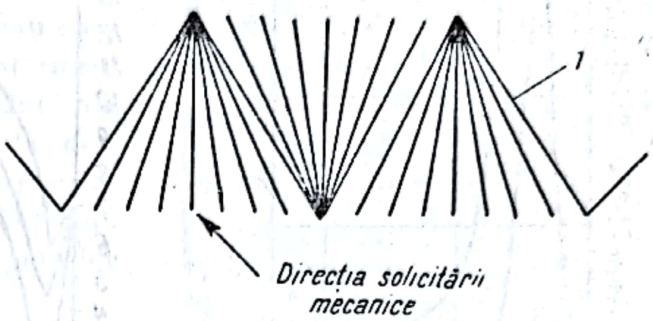


Fig. X.19. Deformarea structurii conice focale prin solicitare transversală (curgere, sau alunecare), după A. Lawrence (1962):
1 — lamelele deformate.

Glicerina și glicolul inhibă totdeauna stratificările. În schimb, alte săpunuri sau acizi grași o consolidează, înlesnind formarea texturilor amintite. Minimul tensiunii superficiale, care apare totdeauna pe curbele de variație a acestei mărimi cu concentrația (fig. X.20, *a*) se datorește tocmai acestor impurități, deoarece soluțiile agenților activi de suprafață puri nu prezintă un astfel de minim nici în domeniul c_{CM}. (fig. X.20,*a* curba întreruptă). Studiul viscozității superficiale (B l a k e y, 1954) a arătat că tocmai în domeniul minimului respectiv, care se produce în prezența adaosurilor (impurităților), viscozitatea superficială este maximă (fig. X. 20,*b*).

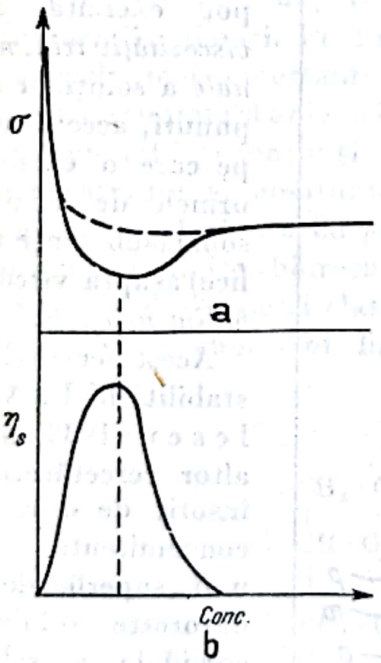


Fig. X.20. Variația tensiunii superficiale (*a*) și a viscozității superficiale (*b*) cu concentrația agenților activi de suprafață, cu și fără adaosuri (curba punctată).

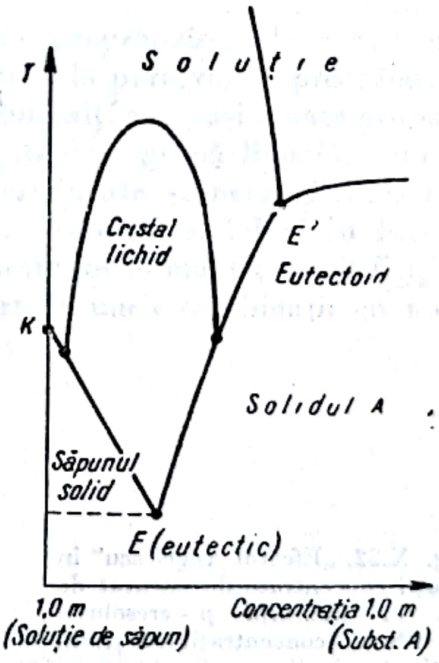


Fig. X.21. Diagrama de stare a amestecurilor ternare de săpun de concentrație constantă cu adaos amfifil micromolecular (*A*):
K — punctul Krafft al săpunului.

Studiindu-se structura acestor sisteme la diferite temperaturi, cu ajutorul diagramelor triunghiulare (G i b b s), s-a putut stabili și diagrama amestecurilor ternare, reprezentată în diagramă simplă în fig. X. 21. Adausul amfifil (acid caproic) determină, în în acest caz, și formarea fazei intermediare de „cristal lichid".

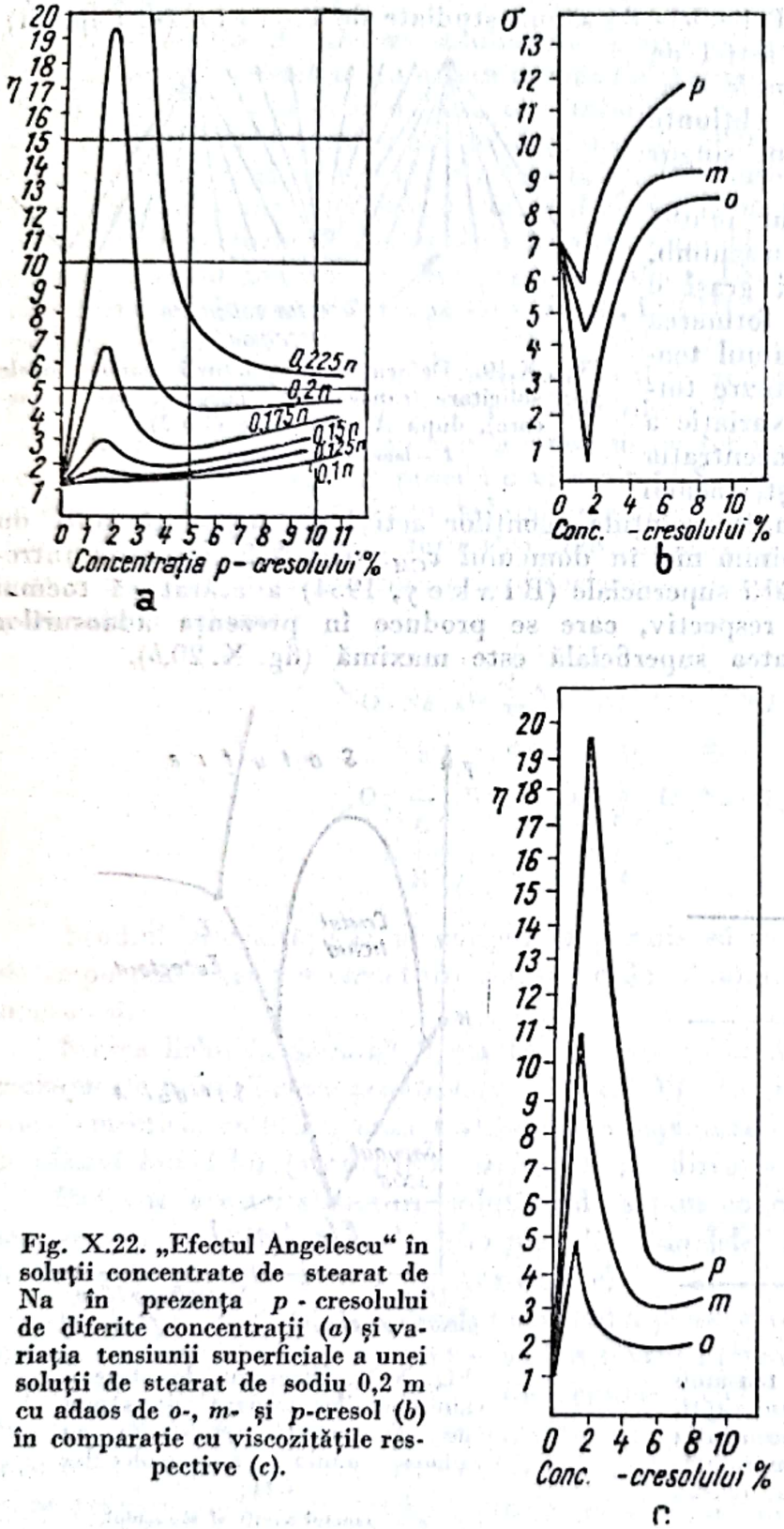


Fig. X.22. „Efectul Angelescu" în soluții concentrate de stearat de Na în prezența *p* - cresolului de diferite concentrații (*a*) și variația tensiunii superficiale a unei soluții de stearat de sodiu 0,2 m cu adaos de *o*-, *m*- și *p*-cresol (*b*) în comparație cu viscozitățile respective (*c*).

Influența adaosurilor asupra soluțiilor concentrate de săpunuri depinde foarte mult, după cum s-a atras atenția și mai înainte, de natura lor chimică.

Astfel, *fenolii* și *cresolii* adăugați în cantitate mai mare (>1%) pot exercita asupra *viscozității tridimensionale* a soluțiilor de săpunuri, aceeași acțiun pe care o exercită și urmele de acizi grași solizi (substanțe amfifilice) asupra viscozității *bidimensionale*.

Acest efect (fig. X.22), stabilit de E. A n g e l e s c u (1930) înaintea altor cercetători, este însoțit de o micșorare concomitentă a tensiunii superficiale și se datorește solubilizării coloidale a soluțiilor de săpun.

Alte adaosuri miscibile cu apa cum sînt: glicerina, zaharurile,

alcoolii, fenolii, aminele etc. produc chiar peptizarea gelurilor (pastelor) tulburi de săpun, care rezultă prin răcire, clarificîndu-le.

În prezența cristalelor de acizi grași sau a lipidelor (substanțele biologice asemănătoare grăsimilor, cum sînt fosfatidele și cerebrozidele țesuturilor nervoase), soluțiile mezomorfe de săpunuri dau naștere, din cauza difuziunii în interiorul cristalelor respective, fenomenului de *penetrație*[1]) (fig. X. 23), care duce la *destrămarea* și solubilizarea cristalelor respective. Aceste acțiuni au o importanță extremă în aplicațiile biologice și tehnice ale agenților activi de suprafață.

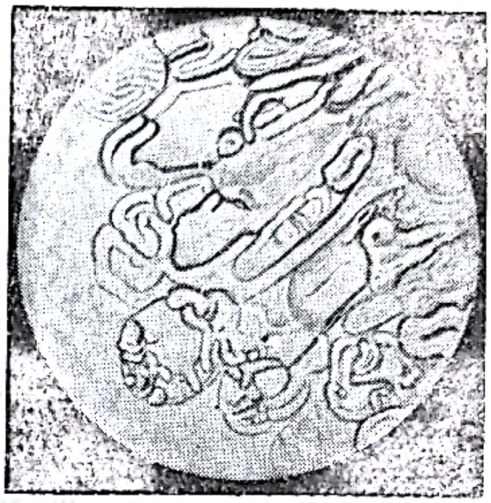


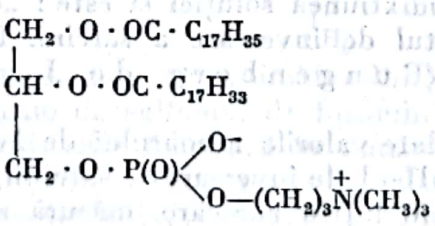
Fig. X.23. Tuburi mielinice formate prin penetrația unei soluții concentrate de săpun într-un cristal de mielină (cerebrozidă din țesuturile nervoase ale creierului), după A. Lawrence.

§ 4. COLOIZII DE ASOCIAȚIE TENSIOACTIVI ȘI NETENSIOACTIVI. DESCRIEREA CLASELOR MAI IMPORTANTE

Descrierea metodelor de sinteză și a proprietăților fizico-chimice generale ale coloizilor de asociație se face în chimia organică. În acest paragraf se descriu cele cinci clase de coloizi de asociație amintite în paragraful introductiv și proprietățile lor chimice-coloidale mai importante.

a. Agenții anionici. Pe lîngă săpunurile propriu-zise, ale căror proprietăți coloidale, mai importante, au fost descrise la paragrafele precedente, dintre agenții de suprafață anionici fac parte și mulți alți compuși la care grupa acidă (COOH sau alte grupe; v și § 1) este legată de o grupă lipofilă, cum sînt: catenele saturate și nesaturate, catenele ramificate și neramificate, grupele intermediare de legătură cu grupa hidrofilă, resturile alchilice cu inele benzenice sau naftalinice, hidrocarburile fluorurate de forma $CF_3 — (CF_2)_x —$ etc. De asemenea, din această clasă mai fac parte și unele combinații cu molecule mai complicate, cum sînt lipoidele, ca:

— *lecitina*



[1]) Fenomen observat prima dată de V i r c h o w (1854), cunoscutul adversar al lui K o c h, la „digerarea" cu apă, într-un timp mai îndelungat, a țesuturilor nervoase.

— *lizolecitina* (în care radicalul $C_{17}H_{33}COO$ este înlocuit cu OH)
— *cefalina* :

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{35} \\ | \\ CH \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot P(O)\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown O-(CH_2)_2 \cdot NH_2\end{array} \end{array}$$

— *colatul de sodiu* (sarea de Na a acidului colic) :

$$C_{23}H_{36}(OH)_3 \cdot COONa$$

Dintre agenții anionici cei mai activi și mai importanți în tehnică sînt derivații sulfonici, cum este hexadecil-sulfonatul de sodiu (cetil-sulfonat de sodiu), primul detergent preparat de A. Reychler în 1913 și alchil-aril-sulfonații de sodiu, cum este dodecil-benzen-sulfonatul de sodiu, obținut din petrol (J. W. Mc Bain) etc.

Printre agenții activi anionici se numără, de asemenea, și unii produși macromoleculari, polizaharide sau polinucleotide, care deși nu sînt coloizi de asociație și uneori nici tensioactivi, sînt totuși utilizați într-un scop asemănător. Astfel sînt de exemplu, glicogenul, amidonul solubil, sărurile de sodiu ale acidului pectic, acidul alginic (v. Cap. IX), condroitin-sulfatul de potasiu (polizaharidă cu azot care intră în alcătuirea cartilajelor), ligno-sulfonatul de sodiu, sărurile de sodiu ale acizilor nucleici (v. Cap. IX) etc.

Majoritatea acestor compuși anionici au o compoziție chimică complexă și aciditatea lor nu se poate stabili, cu ușurință, prin metodele chimice-analitice obișnuite, deși este foarte importantă în folosirea lor ca agenți activi de suprafață. De aceea, agenții anionici se mai caracterizează și printr-o altă constantă, specifică, cunoscută sub numele de *număr de hexol reciproc* (NHR).

Numărul de hexol reciproc se determină prin tratarea soluțiilor de compuși anionici cu o sare de „hexol", de obicei nitratul de hexol (combinație complexă de Cu^{II}, Ni^{II} sau Co^{II} de forma :

$$\left[Co\left(\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown Co\end{array} \right)_3 \right] X_2,$$

pînă la flocularea sau demixtiunea soluției și este : „cantitatea de coloid (în grame) care atinge punctul de inversare a sarcinii la adăugarea unui echivalent-gram de hexol" (Bungenberg de Jong în H. R. Kruyt „*Colloid Science*" II).

În tabela X. 3 sînt date valorile numărului de hexol reciproc (NHR) al unor coloizi anionici și *p*H-ul de inversare a sarcinii unor săpunuri.

Valorile NHR[1]) depind într-o oarecare măsură și de natura cationului legat de polielectrolitul respectiv, în tabelă fiind date valorile medii.

[1]) Proprietatea sărurilor de hexol de a flocula sau de a coacerva agenții anionici o posedă și alte combinații complexe anorganice, cum sînt $Pt(en)_3(NO_3)_4$, rodo-cromo-sărurile Cr^{II} etc.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA X.3

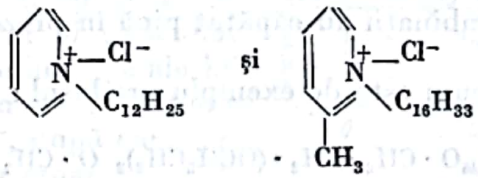
Numărul de hexol reciproc (NHR) al biocoloizilor anionici și *p*H-ul de inversare a sarcinii (determinat electroforetic) al săpunurilor simple (valorii medii)

Coloid anionic	NHR	Săpunul	*p*H
Glicogen	$78 \cdot 10^3$	Oleat de sodiu	10
Amiloză	$26 \cdot 10^3$	Trihidroxi-stearat de sodiu (soluție saturată)	10
Lecitină	$20 \cdot 10^3$	Hexahidroxi-stearat de sodiu (soluție saturată)	10
Alginat de sodiu	$2{,}26 \cdot 10^3$	Trihidroxi-stearat de sodiu (soluție nesaturată)	6
Pectinat de sodiu	$1{,}07 \cdot 10^3$	Hexahidroxi-stearat de sodiu (soluție nesaturetă)	6
Fosfatidă vegetală (soia	$0{,}78 \cdot 10^3$	Arabinat de sodiu	6
Condroitin-sulfat de potasiu)	$0{,}29 \cdot 10^3$		

Agenții anionici de asociație se caracterizează în același timp și prin mărimile definite anterior: punctul Krafft, c_{CM}, activitate capilară și solubilitate (sau concentrația critică de dizolvare izotermă).

b. **Agenții cationici și amfoteri.** Agenții cationici sau săpunurile „invertite", denumite astfel pentru că grupa lor lipofilă (lanțuri parafinice etc.) face parte dintr-un cation, avînd legat la extremitatea ei un radical organic bazic, în special amoniu (cuaternar), reprezintă o clasă de coloizi de asociație mai nouă și mai puțin cunoscută. Deși proprietățile acestor compuși au fost observate și de Krafft (K r a f f t și S t r u t z, 1896) și mai tîrziu de R e y c h l e r (1917), importanța lor nu a fost recunoscută decît după 1928 cînd s-a fabricat primul detergent cationic și mai ales după 1933 cînd s-au observat și proprietățile lor bactericide și dezinfectante deosebite. În ultimele decenii, prin această aplicație și altele ce vor fi arătate în paragraful următor, agenții cationici au luat o dezvoltare tot atît de mare ca și celelalte clase de coloizi de asociație.

Din această clasă fac parte, pe lîngă aminele simple, și sărurile cuaternare de amoniu, cum sînt: clorhidratul de heptadecil-amină, bromura de hexadecil-trimetil-amoniu ($C_{17}H_{35}\overset{+}{N}H_3Cl^-$, $C_{16}H_{33}\overset{+}{N}(CH_3)_3Br^-$) sau clorurile de dodecil-piridiniu și hexadecil (cetil)-picoliniu



și alți compuși asemănători, cum sînt: imidazolinele (compuși heterociclici cu doi atomi de N), sărurile de sulfoniu, de fosfoniu etc.

Dintre agenții *amfoteri*, care formează în anumite condiții ioni bipolari (amfioni), fac parte: polipeptidele, produșii de degradare a proteinelor ca lisalbinatul și protalbinatul de sodiu (v. Cap. IX), betainele, derivați amino-carboxilici etc.

Un produs amino-carboxilic cunoscut care, deși are foarte multe aplicații asemănătoare agenților cationici și amfoteri, acționînd mai mult ca agent complexant, este sarea de sodiu a acidului etilen-diamino-tetracetic (EDTA)

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul acțiunii germicide și bactericide a agenților cationici, deși nu este încă prea bine cunoscut, se bazează cu siguranță și pe activitatea lor capilară (Schwarz, Perry), datorită căreia aceste substanțe se pot adsorbi pe membranele tuturor celulelor animale și vegetale, acolo unde este sediul celor mai importante procese biofiziologice. Printre agenții cationici și amfoteri se numără, cum s-a menționat, și unele substanțe al căror număr de atomi de carbon este mai mic decît al acizilor grași, care intră în formarea agenților anionici.

Printre agenții cationici, cu foarte multe aplicații industriale, se citează de exemplu *etilen-diamina* (utilizată la fabricarea cernelurilor tipografice în locul alcaliilor, în tehnica fotografică, ca antidetonant, catalizator etc.), *pentaetilen-hexamina*, *trietilen-tetramina* și alte *poliamine* sau *amide*, al căror număr de atomi de carbon este de același ordin de mărime.

Limita inferioară a numărului de atomi de carbon j_C de la care încep anomaliile osmotice și celelalte comportări caracteristice ale săpunurilor este, după cum a arătat Krafft, $j_C = 9$.

Acest număr care determină, la rîndul său, un raport minim dat dintre acțiunile antagoniste ale celor două părți din moleculele amfifile (acțiunea lipofilă și acțiunea hidrofilă) este însă valabil în mod strict numai pentru agenții anionici și îndeosebi pentru cei cu catene alifatice, saturate. Pentru ceilalți agenți activi de suprafață acest raport nu a fost tot atît de bine studiat și este probabil că, date fiind diferențele mari de structură și configurație electronică, concluziile trase de Krafft, Mc Bain și alți pionieri în acest domeniu, să mai necesite încă multe completări.

c. Agenții neionici. Acțiunea liofilă pe care o exercită grupa polară a moleculelor amfifile ionice, poate fi exercitată și de alte grupe neionice, cum sînt grupele OH ale zaharurilor și ale altor compuși organici asemănători. Substanțele formate din astfel de molecule amfifile, ca și săpunurile, dar neionice, reprezintă o clasă deosebită de agenți activi de suprafață numiți *agenți neionici*.

Dintre agenții neionici fac parte : 1) *polietilen-oxizii* condensați cu acizii grași, cu alcolii grași, octil- și nonil-fenolul; 2) *poligliceril-esterii* acizilor grași (esterii gliceridelor condensate) ; 3) *esterii zaharozei* cu acizii grași; 4) *esterii sorbitei*, *manitei*, *glucozidele*, *hidroxipropil-glucozidele* etc.; primele trei clase dintre aceste combinații au căpătat pînă în prezent cea mai mare importanță economică.

Polietilen-oxizii, cum este de exemplu produsul :

$$C_{12}H_{25}O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (OCH_2CH_2)_2\ O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

avînd la bază grupa $-(OC_2H_4)_x-OH$, rezultă prin policondensarea oxidului de etilenă cu : alcooli, alchil-fenoli, cresoli, acizi grași, amide, amine, mercaptani etc. Luînd ca exemplu acești produși, care sînt cei mai importanți și mai bine cunoscuți agenți neionici, se constată că ei posedă aceleași proprietăți speciale pe care le posedă și ceilalți agenți activi de suprafață : solubilitate, activitate capilară și fenomene de structurare datorite liofilizării sau liofobizării.

Se admite că legătura dintre moleculele polietilen-oxidului și moleculele apei se face prin grupele eterice ale acesteia. Prin ridicarea temperaturii, aceste

Scanned with OKEN Scanner

legături se distrug și produsul devine hidrofob (sau lipofil), separîndu-se din soluție care se turbură apoi ca și soluțiile de săpun. Temperatura minimă la care are loc acest efect al agenților neionici a fost denumit, cum s-a arătat anterior, punct de ceață (v. tabela X.2).

Punctul de ceață și solubilitatea copolimerilor polietilen-oxidici cresc cu procentul de oxid de etilenă conținut, în timp ce activitatea capilară (coborîrea tensiunii superficiale) scade.

Proprietățile acestor compuși variază, în general, cu procentul de oxid de etilenă conținut, după cum urmează (K. D u r h a m):

Oxid de etilenă, %	45	45—65	65—75	75
Proprietăți tensioactive	Insolubili în apă	Solubili, capacitate de stabilizare (emulgator)	Emulgatori, detergenți spumanți	Stabilizatori, dispergenți, peptizatori, detergenți în prezența electroliților tari

Acțiunea capilară a agenților neionici este însoțită de un foarte accentuat efect al tensiunii superficiale *dinamice* (v. Cap. II) datorit unor perioade de maturizare a suprafeței, mai mari ca de obicei (fig. X. 24).

Astfel, tensiunea superficială a unei soluții care conține $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ mol dodecanol la 5 mol oxid de etilenă scade de la 61,5 dyn/cm la 31,4 dyn/cm, după 60 min (L e j a și N i x o n, 1957)[1]).

Electroliții au în general o acțiune mai slabă și diferită asupra agenților neionici.

Acțiunea cea mai intensă o au anionii, care măresc în mod sensibil activitatea capilară și coboară punctul de ceață. Acțiunea anionilor și cationilor variază în ordinea seriilor liotrope ale lui Hofmeister; cea mai puternică acțiune o au ionii citrat și SO_2^{4-}, după care urmează în ordine descrescătoare:

$$\text{citrat} > SO_4^{2-} > OH^- > \text{acetat} > BrO_3^- > Cl^- > NO_3^- > J^-$$

și seria cationilor:

$$Na^+ > K^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$$

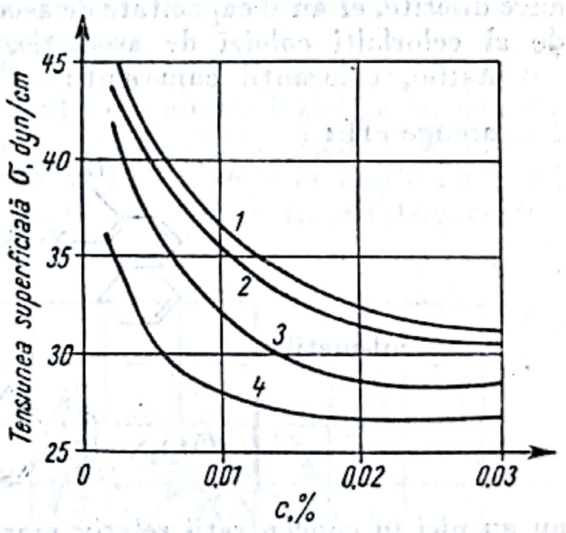


Fig. X.24. Variația cu concentrația și cu timpul a tensiunii superficiale a soluțiilor apoase de *p-terț*-octil-fenol condensat cu 8,5 mol etilenoxid:

1 — determinare după 3 min; *2* — determinare după 1 oră; *3* — determinare după 3 min (cu adaos de 4,5% Na_2SO_4); *4* — același amestec (cu 4,5% Na_2SO_4) după 1 oră.

[1]) V. și fig. X.24.

Acțiunea mai puternică a anionilor demonstrează existența sarcinilor pozitive, reziduale sau induse, ale lanțului polietilen-oxidului prevăzute de Wurzschmidt (1950).

Acțiunea electroliților asupra punctului de ceață și a solubilității, datorită hidrofobizării nu depinde, în general, nici de semnul sarcinii electrolitului, nici de capacitatea de deshidratare a ionilor respectivi (Evans). Cea mai mare activitate o posedă sărurile și bazele cationilor mici, polivalenți. Totuși, azotații de calciu, magneziu și beriliu, cum și iodații de sodiu și magneziu măresc punctul de ceață (solubilitatea). De aceea, agenții neionici se folosesc și ca adaosuri la prevenirea precipitării săpunurilor de calciu, pentru mărirea eficacității agenților activi de suprafață în prezența apelor dure. Mecanismul acestei acțiuni nu este încă bine lămurit; explicația ce se dă, de obicei, pe baza formării unor complecși mai solubili, nu este totdeauna valabilă.

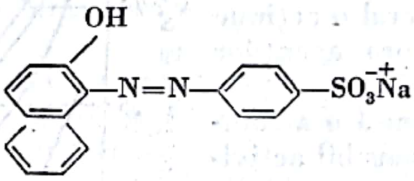
d. **Coloranți coloidali.** Coloranții organici, avînd în general molecule foarte mari, legate de grupe polare acide sau bazice, prezintă deseori capacitatea de a se asocia formînd, la concentrații mai mari, soluții coloide cu însușiri generale care decurg din această stare.

Principala lor acțiune de colorare (vopsire) a fibrelor vegetale, animale și sintetice, fiind o acțiune eminamente superficială, studiul proprietăților coloidale ale coloranților organici prezintă o deosebită importanță, atît teoretică-științifică, cît și economică-industrială.

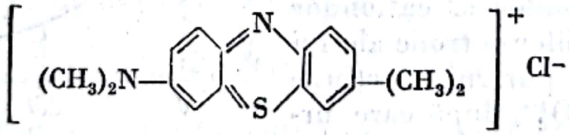
Deși majoritatea coloranților organici sînt compuși bazici sau acizi, fiind deci și în stare coloidă niște polielectroliți de asociație, ei nu se pot încadra printre agenții anionici sau cationici deoarece, ca urmare a structurii lor chimice diferite, ei au o capacitate de asociere și un mod de asociere cu totul diferit de al celorlalți coloizi de asociație, electrolitici.

Astfel, coloranții cum sînt:

orange II:

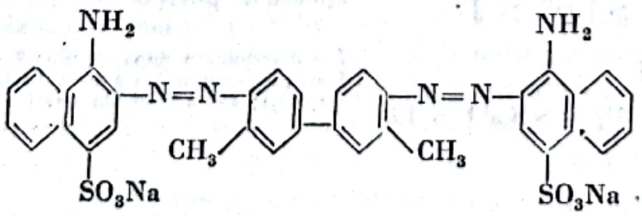


albastrul-metilen

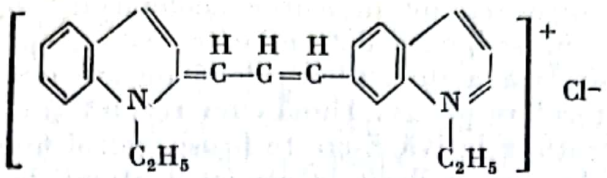


nu au nici în concentrații relativ mari (0,02—0,05%) un grad de asociere mai mare de 2 pînă la 3, în timp ce coloranții ca:

benzopurpurina 4B



sau coloranții polimetinici și cianinici, cum este clorura de pinacianil:



pot atinge grade de asociere de cîteva sute (V a l k o, 1946).

Deși capacitatea lor de a se asocia, formînd micele coloidale, a fost pusă în evidență prima dată prin studiul conductivității, ca și la ceilalți polielectroliți de asociație (C. R o b i n s o n 1935), conductivitatea majorității coloranților coloidali nu prezintă anomalii suficient de mari spre a fi caracterizați pe această cale.

Datorită formei plate pe care o posedă ciclurile aromatice din care sînt formați, de obicei, coloranții organici, moleculele lor se asociază prin suprapunerea acestor cicluri, formînd micele lamelare stratificate sub forma unui pachet de cărți de joc (G. S c h e i b e și colaboratorii, 1938).

Ca urmare a acestui mod de asociere, raportul dintre secțiunea particulelor asociate și numărul sarcinilor rămîne, aproape neschimbat și conductivitatea rămîne, cum s-a atras atenția și mai sus, de cele mai multe ori neschimbată.

Tot astfel, nici difuziunea, nici capacitatea de solubilizare sau activitatea capilară a coloranților coloidali nu prezintă întotdeauna anomaliile sistematice ce le prezintă agenții activi de suprafață propriu-ziși.

În schimb se manifestă, la coloranții coloidali, în domeniul concentrației critice micelare, efecte optice foarte interesante și caracteristice, cum sînt schimbarea spectrului de absorbție, fluorescență etc.

În fig. X. 25 sînt reprezentate curbele de extincție ale clorurii de pinacianil la cinci concentrații diferite din jurul concentrației critice micelare. După cum rezultă din figură, la o concentrație între $4{,}44 \cdot 10^{-5}$ și $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ mol/l, maximul de absorbție s-a deplasat brusc de la $18 \cdot 10^3$ cm^{-1} la $19 \cdot 10^3$ cm^{-1} în urma asocierii, care determină în această stare, alte tranziții electronice în conglomeratul molecular rezutat.

Modificările survenite în intervalul respectiv s-au verificat și prin măsurarea viscozității soluțiilor, care crește foarte mult în același interval.

O schimbare asemănătoare se produce și la alți coloranți, necoloidali, cum sînt *indicatorii de pH* cînd sînt adsorbiți sau solubilizați de micelele unor coloizi de asociație (săpunuri).

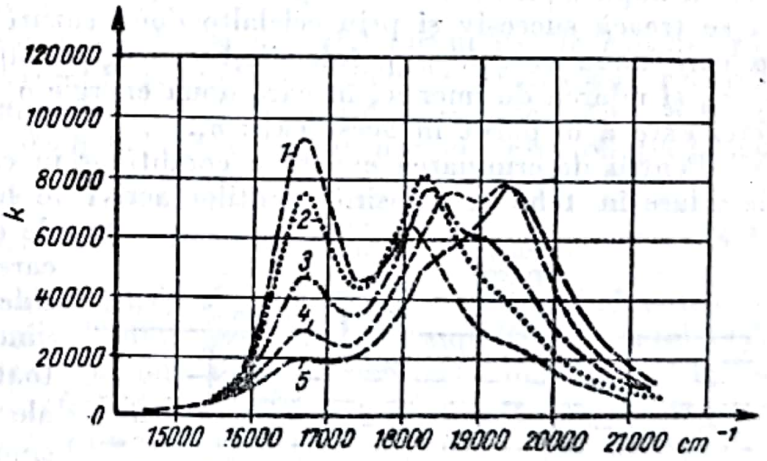


Fig. X.25. Modificarea spectrelor de absorbție a clorurii de pinacianil în domeniul concentrației critice micelare: *1* — $4{,}46 \cdot 10^{-6}$ mol/l; *2* — $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ mol/l; *3* — $4{,}44 \cdot 10^{-5}$ mol/l; *4* — $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ mol/l; *5* — $4{,}44 \cdot 10^{-4}$ mol/l (G. Scheibe și colaboratorii, 1947)

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît intensitatea benzilor caracteristice de absorbție este, în general, proporțională cu cantitatea de indicator „coloidizat" și, deci, cu numărul asociatelor din sistem, se poate determina și astfel, spectrofotometric, concentrația critică micelară a diferiților coloizi de asociație în soluțiile cărora s-a adăugat indicatorul respectiv. După cum rezultă și din fig. X. 32, în domeniul c_{CM} concentrația relativă ξ crește brusc, saltul fiind mai mare la compușii cu 10 atomi de carbon decît la cei cu 8 atomi, la care, conform celor arătate, fenomenul de asociere coloidală este la limita sa inferioară.

§ 5. APLICAȚIILE GENERALE ALE COLOIZILOR DE ASOCIAȚIE

Aplicațiile foarte numeroase, în toate ramurile industriei și tehnicii moderne, ale agenților activi de suprafață (se cunosc în prezent peste 50 de clase diferite de asemenea agenți activi), se datoresc în primul rînd compoziției și structurii lor chimice foarte variate.

Toate aceste aplicații au la baza lor numai cîteva procese chimice coloidale generale, care sînt valabile pentru toate clasele de agenți cunoscuți, și anume: *udarea*, *solubilizarea* (coloidală), *adsorbția*, *reacțiile chimice de suprafață* (chemosorbția etc.) și fenomenul de *penetrație*. Acest proces, care, avînd la bază fenomenele de *structurare* și *destructurare* spontană a soluțiilor concentrate de săpunuri, amintite anterior, a fost studiat abia în ultimul timp și este deocamdată mai puțin cunoscut decît celelalte.

a. **Udarea.** Pentru cunoașterea tuturor acțiunilor fizice ale udării cu diferiți agenți activi de suprafață este necesar întîi să se analizeze însuși fenomenul respectiv ceva mai amănunțit.

Se disting trei cazuri principale, deosebite, ale udării, care au fost amintite și în Cap. VI (Osterhof și Bartell, 1930): *udarea adezivă* (adeziunea), *etalarea* și *imersia*.

Aceste procese pot avea loc independent, conform relațiilor caracteristice (VI. 16) — (VI. 20), dar pot avea loc și în cursul unuia și aceluiași proces. Astfel, după cum rezultă din fig. X. 26, pentru a se ajunge la etalare trebuie să se treacă succesiv și prin celelalte două cazuri de udare: udarea adezivă în care noua energie $\sigma_{s,l}$, înlocuiește energiile suprafețelor dispărute: $\sigma_s + \sigma_l$, și udarea de imersie, în care noua energie $\sigma_{s,l}$ înlocuiește energia suprafeței care a dispărut în acest caz: σ_s.

Pentru determinarea exactă a condițiilor în care au loc diferitele cazuri de udare în tehnica folosirii agenților activi de suprafață se va ține seamă de două aproximații principale care s-au făcut în toate considerațiile anterioare: 1) aproximația făcută considerîndu-se toate tensiunile superficiale reale (interfaciale) egale cu tensiunile absolute; 2) aproximația făcută asupra unghiului de racord θ care nu are, deseori, valoarea corespunzătoare defi-

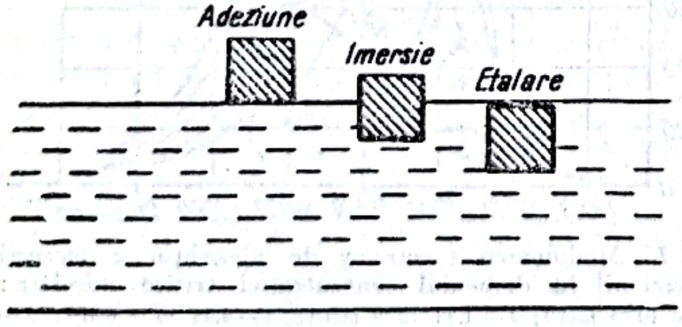


Fig. X.26. Cele trei cazuri diferite ale udării.

nității sale teoretice. În afară de aceasta, la apli- carea agenților tensioactivi, suprafețele își modifică mult structura și comportările lor din cauza fenomenelor de adsorbție omogenă și eterogenă (v. Cap. VI și VII), care modifică însăși compoziția chimică a suprafețelor.

Unghiul de racord are valoarea teoretică dată de relația fundamentală Young-Laplace (VI. 13), numai cînd suprafața solidului față de care s-a determinat este perfect *netedă*. În realitate, această condiție nu este aproape niciodată îndeplinită. suprafețele reale fiind totdeauna neregulate, rugoase sau formate din pori și interstiții (crevase) capilare, care măresc suprafața reală.

Pentru a ține seamă de rugozitățile suprafețelor se introduce într-o primă aproximație un „coeficient de rugozitate" r (W e n z e l 1936), înlocuindu-se tensiunea de adeziune (sau energia de imersie $E_{im} = \sigma_l \cos\theta$) cu valoarea reală care este totdeauna *mai mare*, datorită unghiului de racord real θ_{real}, deoarece tensiunea superficială σ_l nu se poate modifica. În acest caz se obține:

$$rE_{im} = \sigma_l \cos\theta_{real} = r\sigma_l \cos\theta$$

de unde rezultă:

$$\cos\theta_{real} = r\cos\theta \qquad \text{(X.10)}$$

și pentru celelalte două cazuri ale udării:

$$E_{ad} = \sigma_l\,(1 + r\ \cos\theta) \qquad \text{(X.11)}$$

$$E_{et} = \sigma_l\,(r\ \cos\theta - 1) \qquad \text{(X.12}$$

care pentru $\theta = 0$, etalarea propriu-zisă, devine:

$$E_{et} = r\ (\sigma_s - \sigma_{l,s}) - \sigma_l \qquad \text{(X.13)}$$

Influența rugozităților depinde, deci, în general de valorile unghiului de racord θ, fiind pozitive cînd $\theta < 90°$ și negative cînd $\theta > 90°$.

Etalarea propriu-zisă [relația (X. 13)] *este* însă, totdeauna, *cu atît mai mare, cu cît rugozitățile sînt mai mari.*

Analiza umectării reale a fibrelor și suprafețelor udate de soluții arată totuși că nici relațiile (X. 10) — (X. 12) nu sînt suficiente pentru a se prevedea toate cazurile reale. O relație mai completă prin care se ține seama și de acțiunile capilare, exercitate de lichide în ochiurile fibrelor, este relația (C a s s i e și B a x t e r, 1944):

$$E_{ad} = (1 + f_1\ \cos\theta - f_2)\sigma_l \qquad \text{(X.14)}$$

prin care s-au introdus doi coeficienți, (f_1, f_2) spre a se ține seama de influența rugozităților atît asupra suprafeței solidului (f_1) cît și asupra suprafeței lichidului (f_2).

Pe suprafețele rugoase, unghiul de racord θ este influențat, de asemenea, și de așa-numitul *efect de histereză* a unghiului de racord, care se produce totdeauna la *înaintarea* unui lichid pe o suprafață rugoasă uscată și la *retrogradarea* lichidului pe aceeași suprafață.

Unghiul de racord de înaintare este totdeauna mai mare decît unghiul de retrogradare (de obicei cu 20—40°), diferența dintre aceste două valori fiind denumită „histereza unghiului de racord".

Scanned with OKEN Scanner

S-a încercat să se dea mai multe explicații acestui efect secundar, dar foarte important pentru calculele practice. Dintre toate, singura verificată pînă acum este explicația dată de S h u t t l e w o r t h pe baza condițiilor geometrice ale rugozităților (v. fig. VI.11). Suprafața parafinei neșlefuite prezintă, de exemplu, un unghi de racord de înaintare $\theta_{in} = 110°$ și de retrogradare $\theta_r = 89°$. După șlefuire (prin presare mai îndelungată cu o sticlă plană) θ_{in} devine 97° și $\theta_r = 89°$ cu o histereză de numai 8° față de 21° în primul caz (G r e g g).

b. **Adsorbția.** Agenții activi de suprafață formînd soluții omogene, se adsorb și la suprafața lichid-gaz (adsorbție omogenă) și la suprafața solid-lichid (adsorbție eterogenă).

Adsorbția omogenă (l—g) a agenților activi de suprafață modifică, după cum s-a arătat în Cap. VII, tensiunea superficială. Ea nu influențează conform schemei de mai sus a fenomenelor de udare — decît udarea de împrăștiere (al doilea caz de umectare tratat anterior), deoarece numai în acest caz se formează o nouă interfață l—g și după stabilirea echilibrului de udare.

Udarea adezivă (primul caz de mai sus) și udarea de imersie (al treilea caz de mai sus) nu sînt influențate decît de adsorbția eterogenă (s—l), deoarece în aceste cazuri, singura suprafață care rămîne liberă și după stabilirea echilibrului de udare este tocmai interfața l—s unde se petrece adsorbția eterogenă.

Agenții de suprafață care se adsorb la cele două interfețe (s—l) și (l—g) măresc, deci, udarea, în toate cele trei cazuri, datorită fenomenului de adsorbție.

O relație mai fidelă, față de experiență, a straturilor de adsorbție se obține (cum s-a amintit și în cap. VII) pe baza concepției *fazei superficiale* a lui Guggenheim.

Considerînd în locul excesului superficial Γ_i al componentului i din stratul de adsorbție Gibbs dat de relația:

$$\sum \Gamma_i \, d\mu_i = - d\sigma \qquad \text{(VI.42 a)}$$

relația diferită de această (pentru $i = 2$):

$$- d\sigma = \Gamma_1^{(s)} \, d\mu_1 + \Gamma_2^{(s)} d\mu_2$$

în care $\Gamma_i^{(s)}$ reprezintă numărul de moli al componentului i de pe unitatea de suprafață a fazei superficiale s. (Guggenheim). Se obține, înlocuind în relația de mai sus $d\mu_1$, cu valoarea dată de ecuația Gibbs-Duham a mărimilor parțial molare [(II.14), Anexă], ecuația:

$$\Gamma_2 = N\left(\frac{\Gamma_2^{(s)}}{N_2} - \frac{\Gamma_1^{(s)}}{N_1}\right) = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d\ln(\gamma_2 N_2)} \qquad \text{(X.15)}$$

(γ_2 fiind coeficientul de activitate al solvatului) care nu mai depinde acum de *poziția* suprafeței de separație în stratul superficial, cum depinde relația (VI.42 a).

La suprafețele curbe relația (X. 15) s-a verificat pînă la valori ale razei de curbură: $r \geqslant 10^{-5}$ cm.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru agenții de suprafață anionici se deduce din ecuația Guggenheim (X.15) relația (P e t h i c a, 1954):

$$-\frac{d\sigma}{RT} = 2\Gamma_{B^-}\, d \ln a_{A^+B^-} + (\Gamma_{A^+} - \Gamma_{B^-})\ d \ln a_{A^+OH^-}$$

care în soluții, diluate, pentru $\Gamma_{B^-} \gg \Gamma_{A^+}$ devine:

$$-\frac{d\sigma}{RT} = \Gamma_{B^-}\, d \ln a_{A^+B^-}$$

și în soluții concentrate:

$$-\frac{d\sigma}{RT} = 2\,\Gamma_{B^-}\, d \ln a_{A^+B^-}.$$

Ultima relație generală se poate scrie pentru electroliții tari 1: 1, la 25°C, cu ajutorul relației aproximative Debye-Hückel:

$$\ln f = 1{,}15\sqrt{c},$$

sub forma aplicabilă direct:

$$d\sigma = -2RT\Gamma\,(1 - 0{,}58\sqrt{c})\, d \ln c. \qquad (X.16)$$

Considerînd presiunea superficială π a acestor straturi, definită conform relației (VI. 47) $\pi = \sigma_0 - \sigma$, se obțin, de exemplu, pentru soluții de dodecil-sulfat de sodiu, la 25°C (B r a d y 1949), valorile date în tabela X.4

TABELA X.4

Valorile parametrilor π și Γ_{calc} ale soluțiilor dodecil-sulfatului de sodiu

Concentrația mol/l	π dyn/cm	$\Gamma_{calc} \cdot 10^{10}$	s^* Å^2
0,0016	12	1,8	90
0,0025	18	2,5	66
0,0035	22	2,9	58
0,0060	27	3,21	51,6
0,0120	34	3	55

Coeficientul Γ din această tabelă s-a calculat din relația (X.16) și s^* suprafața specifică moleculară s-a dedus din relația (X.17):

$$\Gamma_\infty N s^* = 1. \qquad (X.17)$$

Din valorile deduse experimental ale presiunii superficiale π date în tabela X.4 reiese că în acel caz stratul de adsorbție superficial urmează o ecuație de stare de forma:

$$\pi(s^* - 20) = 2kT.$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd această relație cu ecuația generală a straturilor reale (VI.51), se observă că, în cazul de mai sus, s-a obținut:

$$\pi_0 = 0 \text{ și } s_0^* = 20$$

rezultat foarte plauzibil, deoarece orientîndu-se cu grupa lipofilă (lanțul parafinic) spre exterior, moleculele adsorbite la interfața l—g a agentului anionic nu au, practic, nici o coeziune superficială [de aceea corecția van der Waals din ecuația (VI.51) devine în acest caz $\pi_0 = 0$].

Ținînd seamă de toate forțele care acționează asupra moleculelor din stratul superficial: forțele de coeziune, forțele cinetice, forțele de repulsie electrostatică, se obține pentru presiunea superficială totală:

$$\pi_{tot} = \pi_{\pm} = \pi_{cin} + \pi_{coez} + \Delta\pi_{el}$$

de unde se va scrie, în general, conform relației (VI.51):

$$(\pi_{\pm} - \pi_{cin} - \Delta\pi_{el})(s^* - s_0^*) = \mathbf{k}T. \qquad \text{(X.18)}$$

În cazul agenților de suprafață, π_{coez} este datorit, cum s-a arătat și mai sus numai atracției dintre catenele exterioare, iar π_{cin} este proporțional cu numărul n al atomilor de carbon din catena fiecărui agent activ dat de una dintre relațiile (D a v i e s 1956):

$$\pi_{cin} = -K \cdot n/s^{*3/2} \text{ la suprafețe mari}$$
$$\pi_{cin} = -\beta \cdot n \text{ la suprafețe mici}$$

Dacă se ia valoarea lui β, pentru agenții cationici 0,4 și pentru cei anionici 0,67 se ajunge, de exemplu, pentru suprafețe mici la o relație de forma:

$$\left(\pi_{\pm} + \beta n - \frac{2kT}{s^*}\right)(s^* - s_0^*) = \mathbf{k}T \qquad \text{(X.19)}$$

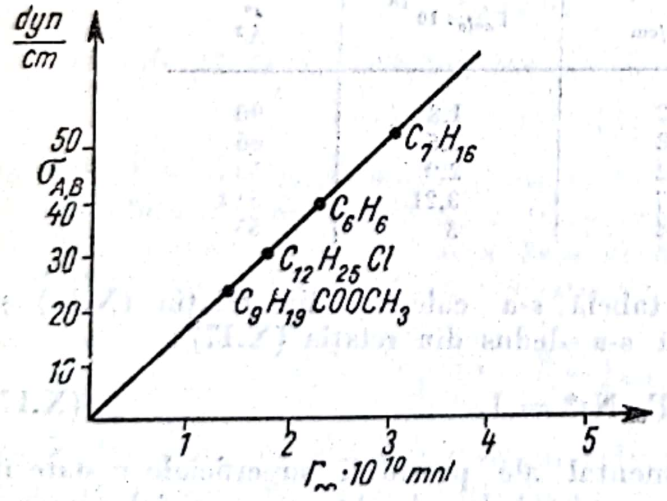


Fig. X. 27. Variația adsorbției Γ_∞ a agenților activi de suprafață cu tensiunea interfacială $\sigma_{A,B}$ a diferiților dizolvanți, ($\sigma_{A,B}$ a lichidelor pure, fără agent activ de suprafață).

Întrucît ecuația de stare a stratului superficial depinde numai de numărul moleculelor (amfifile) adsorbite (din cauza orientării acestora), adsorbția substanțelor amfifile trebuie să fie independentă, în general, de concentrația electroliților, la aceeași tărie ionică, cum și de numărul atomilor de carbon din catene.

Acest fapt a fost verificat și experimental de V o o r s t și T e m p e l (1952, 1959), în tot domeniul cuprins de la $\frac{1}{5} c_{CM}$ pînă la c_{CM}.

După cum rezultă din fig. X.27, tensiunea interfacială a diferitelor

soluții de substanțe amfifile și de substanțe organice-nepolare variază *liniar* cu adsorbția acestora Γ_∞, ceea ce demonstrează că în tot domeniul respectiv se poate scrie cu o bună aproximație:

$$\frac{d\sigma}{d \ln c} = \text{const.}$$

Acest rezultat general, care simplifică mult termodinamica suprafețelor formate de agenții de suprafață, poate fi prevăzut și teoretic.

Ținînd seamă că, în cazul agenților anionici, la tărie ionică constantă, energia liberă superficială are valoarea:

$$F_s = \sigma + \Gamma_{B^-} \cdot \mu_{B^-} + \Gamma_{A^+} \mu_{A^+},$$

deoarece la saturație, excesele superficiale sînt constante, se obține:

$$\frac{dF_s}{d\mu_{B^-}} = \frac{d\sigma}{d\mu_{B^-}} + \Gamma_{B^-},$$

de unde, ținînd seamă de ecuația generală (VI.42 a): $\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}$ rezultă în final:

$$\frac{dF_s}{d\mu_{B^-}} = 0$$

sau: *la temperatură și tărie ionică constantă, energia liberă superficială este constantă pentru un larg interval de concentrații.*

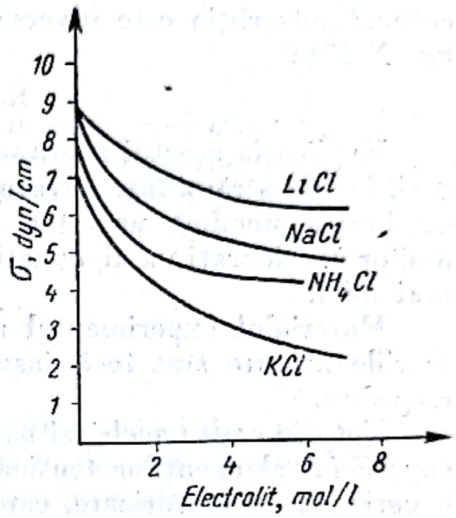


Fig. X.28. Influența diferiților electroliți asupra tensiunii interfaciale soluție-fracțiune hidrocarbonată (parafinică).

La aplicarea practică a concluziilor de mai sus trebuie să se țină seamă încă de două fapte: influența electroliților străini și efectul îmbătrînirii suprafeței, care se manifestă în special la agenții neionici (care sînt în schimb independenți de electroliți).

După cum rezultă din fig. X.28 toate sărurile anorganice micșorează mult tensiunea interfacială a soluțiilor de agenți tensioactivi.

Considerînd adsorbția ionilor în stratul superficial determinată de o barieră de potențial, ca și adsorbția eterogenă (v. Cap. VII):

$$E = \omega - Ze\frac{\Phi - \Phi'}{kT},$$

unde ω este bariera de potențial a adsobției moleculare neutre și termenul $Ze(\Phi - \Phi')/kT$ reprezintă micșorarea barierei de potențial pentru adsorbția ionilor care determină un potențial superficial Φ și un potențial intern (al soluției) Φ' al „norului ionic" (D e b y e - H ü c k e l), se poate scrie atunci pentru concentrația superficială c^s:

$$c^s = \gamma c \exp\left(\frac{\omega - Ze\Phi}{kT}\right),$$

unde γ este coeficientul de activitate [relația (II.12) din Anexă].

Din această relație (C a s s i e și P a l m e r 1941) se obține, știind că lucrul electric $e\Phi$ are, pentru majoritatea electroliților tari, valoarea $5kT$, o valoare a adsorbției ionilor de același semn — deci în cazul agenților anionici a adsorbției anionilor — mai mică de 10^{-2} mol/l, în timp ce adsorbția ionilor de semn contrar (în cazul de față al cationilor) este de peste 100. Faptul este în perfectă concordanță cu experiența care, după cum se știe, a demonstrat (v. § 1) că influența cea mai mare asupra acțiunii agenților electrolitici o au totdeauna ionii de semn contrar.

Acțiunea ionilor bivalenți este evident mai mare, iar ordinea în care influențează adsorbția este inversă ordinii de hidratare a ionilor respectivi (v. și fig. X.28):

$$K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+.$$

Explicația acestui rezultat, contrar așteptărilor, stă în mecanismul pătrunderii ionilor străini între stratul grupelor polare ale agentului adsorbit și stratul de lichid, imediat următor. După cum rezultă din fig. X.29, pătrunderea ionilor considerați va fi cu atît mai ușoară, cu cît acești ioni au dimensiuni mai mici.

Materialul experimental acumulat în acest domeniu este foarte mare și teoriile arătate sînt încă insuficiente, pentru a explica tot materialul faptic respectiv.

Tot din cauza aceleiași bariere de potențial a adsorbției, formarea stratului superficial al agenților tensioactivi este aproape întotdeauna întîrziată și are o perioadă de maturizare, care poate atinge la agenții neionici timp de cîteva ore (v. paragraful precedent).

Electroliții, pe lîngă acțiunea de intensificare a activității capilare, accelerează, după cum rezultă din fig. X.30, și procesul de maturizare al suprafețelor formate cu agenții tensioactivi.

Pe lîngă electroliți (și valența acestora), maturizarea suprafețelor este accelerată încă de trei factori principali, și anume: temperatură, concentrația substanțelor și *p*H (la agenți i hidrolizabili).

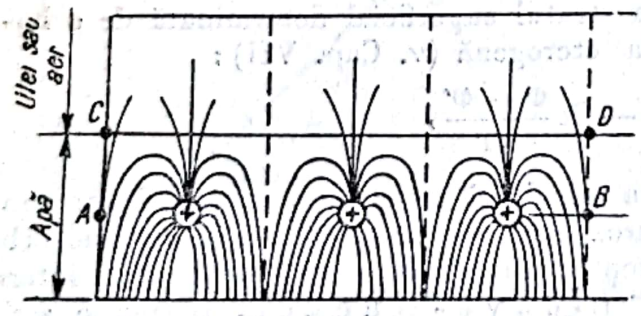


Fig. X.29. Pătrunderea ionilor străini în stratul superficial *A*, *B*, *C*, *D* al unor molecule cu grupa terminală polară ⊕. Liniile verticale reprezintă catenele hidrocarbonate.

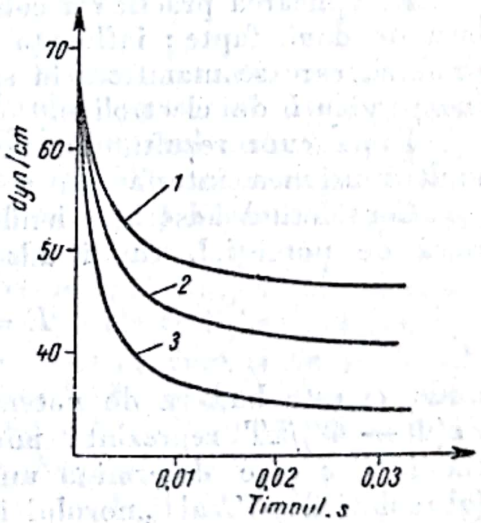


Fig. X.30. Acțiunea electroliților adăugați la o soluție 0,005 n de lauril-sulfat de sodiu, asupra tensiunii superficiale dinamice a soluției respective (20°C): *1* — fără adaos; *2* — cu adaos de NaCl 0,005 *n*; *3* — cu adaos $MgCl_2$ 0,005 *n*.

Cunoașterea acțiunii agenților de suprafață impune, cum se vede, negreșit, determinarea tensiunilor superficiale dinamice (v. Cap. II). Această determinare se efectuează în modul cel mai convenabil măsurînd variațiile potențialului superficial, prin metoda electrodului aerian (v. Cap. VI), la trecerea unui jet de soluție oscilant (v. Cap. VI).

Procesul de maturizare al stratului superficial influențează toate procesele capilare, începînd cu ascensiunea capilară. Viteza (dx/dt) a ascensiunii capilare este dată de o relație de forma (B a r r e r, 1948):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r\,\sigma_l\cos\theta}{4\eta x}$$

în care θ este unghiul de racord, r — raza capilarei, iar, x — distanța.

La acțiunea detergentă (spălare) a agenților de suprafață asupra fibrelor, acest proces determină un timp t de acțiune care este legat de forța mecanică de îndepărtare a murdăriei F, de concentrația c și de cantitatea de murdărie M prin relația empirică (B r o w n și S m i d t, 1948):

$$M = K(cFt)^n$$

(K și n fiind constante).

c. **Solubilizarea.** Această proprietate a agenților activi de suprafață este unul din cele patru cazuri principale ale peptizării, descrise în Cap. VIII, § 5. Procesul de solubilizare este cunoscut din primele începuturi ale chimiei, cînd a constituit baza empirică a preparării majorității produselor farmaceutice (galenice), cosmetice, coloranților naturali etc.

În procesul de spălare cu săpun sau cu detergenți, o fază importantă constă în acțiunea solubilizatoare exercitată de săpunul respectiv asupra particulelor de murdărie ce se desprind prin *udare* și *adsorbție* (M c B a i n). Solubilizarea cu agenți activi, deși este un fenomen spontan — ca și dizolvarea simplă (moleculară) — fapt care se verifică direct prin coborîrea tensiunii de vapori ce însoțește totdeauna solubilizarea (ca și dizolvarea), se deosebește totuși de dizolvare deoarece sistemele care iau naștere prin solubilizare sînt totdeauna *sisteme coloide* și nu *soluții* (amestecuri omogene).

În principiu, acțiunea de solubilizare, coloidală, poate fi exercitată de cele mai variate substanțe micro-, macromoleculare sau coloide.

Condiția principală ca o substanță să fie un bun solubilizator este ca acțiunea sa să se exercite la o concentrație mai mică sau cel mult egală cu 1%.

Cei mai obișnuiți solubilizatori, propriu-ziși, sînt agenții anionici și neionici descriși la paragraful precedent. Prin urmare, după natura solubilizatorului care reacționează aproape întotdeauna cu dizolvantul, mecanismul solubilizării poate fi foarte diferit.

Astfel, pot fi solubilizatori buni și substanțe care nu coboară de loc tensiunea superficială a soluțiilor, cum sînt unele rășini (P o l i t, 1944), ligno-sulfonatul de sodiu etc.

Rășina obținută de autor prin tratarea glucozei cu hidroxid de sodiu în condițiile descrise în Cap. IX § 3, are o activitate capilară practic nulă, dar este capabilă să prelungească timpul de priză al pastei de ipsos de 24 ori — de la

5 min la 2 ore —, cînd este adăugată într-o proporție de 0,8—1% și de cinci ori cînd este adăugată într-o proporție de 0,1%.[1])

După W. D. Harkins, solubilizarea poate fi de patru tipuri principale: 1) moleculară (dizolvare simplă nemicelară); 2) adsorbtivă (solvatul fiind adsorbit pe suprafața externă a micelelor solubilizatorului; 3) de pătrundere în micele (v. fig. X.31, *a*) și 4) de pătrundere în straturile micelare ale solubilizatorului (fig. X.31, *b*).

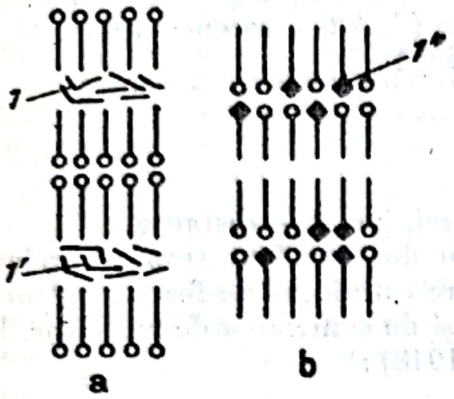


Fig. X.31. Solubilizarea cu coloizi micelari (săpunuri) lamelari:

a — solubilizare de pătrunderea în straturile micelare a substanțelor solubile și în dizolvanți polari și în dizolvanți nepolari (c = 10...15%); *1*, *1'*, *1''* — moleculele (particulele) substanței solubilizate; *b* — solubilizare de pătrundere în micele (concentrație sub 1%); cu substanțe solubile în dizolvanți nepolari.

Solubilizarea prin adsorbție sau cea de pătrundere în micele (fig. X. 31, *a*) se produce în cazul soluțiilor cu un conținut mic de solubilizator ($\leqslant 1\%$).

Solubilizarea de pătrundere în straturile micelare se produce numai cu soluții concentrate (10—15%) fiind verificată și prin analiza roentgenografică (v. § 2 și 3). În soluții concentrate săpunurile prezintă cum s-a amintit la § 3, roentgenograme de tipul roentgenogramelor pulberilor cristaline. În acest caz se constată că solubilizarea e însoțită de o creștere apreciabilă (de exemplu de la 78 Å la 127 Å în cazul solubilizării benzenului cu soluții apoase de săpun) a distanței *l* dintre micelele lamelare ale săpunului, în timp ce al doilea parametru rămîne constant. Efecte interesante ale solubilizării, datorite foarte probabil tot structurării se produc de asemenea și în sistemele cu trei sau mai multe componente. Astfel, este „efectul Angelescu" care se produce în soluțiile de săpun și fenoli (v. § 4). Un alt efect, care se produce în sistemele cu patru componente, ulei-apă-săpun-alcool, este așa-numitul efect al „uleiului solubil" sau al *solubilizării uleiurilor*.

Acest efect constă din formarea unor așa-numite *hidromicele oleopatice*, dispersate într-o fază *continuă* de ulei (Alexander și Johnson).

Cantitativ, solubilizarea se poate defini prin valoarea limită c_{sat} pe care o atinge concentrația substanței solubilizate în raport cu solubilizatorul numită și „concentrație relativă" ξ, la o concentrație de solubilizator (săpun) dată.

Această saturație a solubilizării variază continuu cu concentrația solubilizatorului (agentului tensioactiv) prezentînd trei domenii de variație diferite.

După cum rezultă din fig. X. 32 solubilizarea coloranților cu moleculă mai complicată variază liniar în tot domeniul, în timp ce solubilizarea etil-benzenului suferă o schimbare bruscă în domeniul c_{CM} după care solubilizarea variază tot liniar (cantitatea de produs solubilizat fiind în același raport, constant, față de cantitatea de solubilizator). De la o anumită concentrație, mai mare, în sus solubilizarea își schimbă însă din nou, mersul (acesta nu este arătat în fig X. 32), fapt care se poate constata prin variația bruscă a altor caracteristici ale solilor, cum este turbiditatea.

[1]) Brevet R.P.R. nr. 1465/1955 (D. Praporgescu și S. Țilenschi).

Scanned with OKEN Scanner

Turbiditatea τ a soluțiilor de săpun rămîne constantă, prin solubilizare, în tot domeniul caracterizat ca mai sus, printr-un raport constant dintre saturația solubilizării c_{sat} și concentrația solubilizatorului, fiind de ordinul $\tau \approx 10^{-6}$. În momentul în care solubilizarea depășește, însă, domeniul solubilizării coloi-

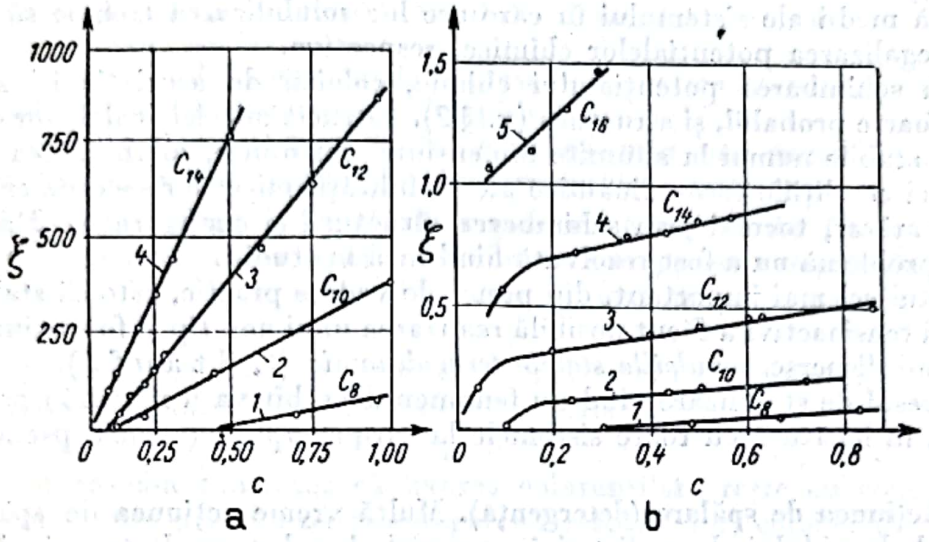


Fig. X.32. Variația solubilizării (ξ) unui colorant (orange T) (*a*) și a etil-benzenului (*b*) cu concentrația *c* a sărurilor de potasiu ale acizilor grași solubilizatori (cu număr de atomi de carbon diferit) (v. și fig. X.25).

dale propriu-zise, turbiditatea τ crește brusc devenind de 10^4—10^5 ori mai mare ($\tau \approx 10^{-1}...10^{-2}$).

În acest al treilea domeniu al curbelor de solubilizare, substanțele solubilizate nu mai formează un sol propriu-zis, ci o emulsie, un sistem pseudocoloid cu un grad de dispersie mai mare decît gradul de dispersie al coloizilor propriu-ziși.

Un asemenea caz este și acela al efectului amintit anterior al „uleiului solubil" prin care se formează o emulsie inversă de apă în ulei (A/U).

În fig. X. 33 este reprezentată variația rezistivității electrice a amestecului de ulei, *n*-undecil-3-sulfat de sodiu și octanol (P. A. W i n s o r, 1948), cu cantitatea de alcool adăugată. La concentrații foarte mici de alcool se formează o emulsie *directă* sau emulsie de *ulei în apă* (U/A). După adăugarea unei cantități mai mari de alcool (1,38) emulsia se inversează, luînd naștere emulsia inversă A/U.

La solubilizarea în dizolvanți nepolari, cum este în cazul de mai sus solubilizarea într-un ulei, fenomenele de structurare descrise anterior se inversează. În acest caz, moleculele amfifile ale solubilizatorilor (să-

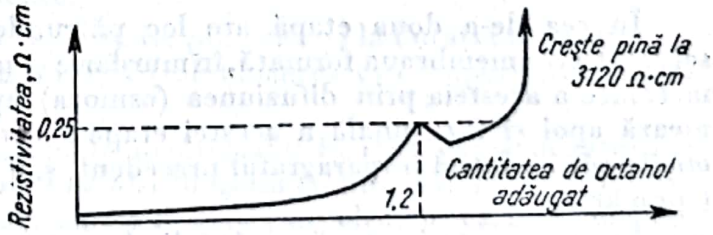


Fig. X.33. Variația rezistivității cu cantitatea de alcool (*n*-octanol) a unui amestec de ulei mineral (ulei de parafină) și undecil-3-sulfat de sodiu (unități arbitrare).

Scanned with OKEN Scanner

punurile etc.) se orientează cu grupele hidrocarbonate (lipofile) spre exterior (mediul de dispersie). Ca urmare, atît dimensiunile cît și forma cristalelor lichide de săpun vor fi diferite și cu alte comportări, în general inverse acelora care au loc în soluțiile apoase.

Din punct de vedere termodinamic, repartiția substanței solubilizate între cele două medii ale sistemului în care are loc solubilizarea trebuie să decurgă pînă la egalizarea potențialelor chimice, respective.

Prin schimbarea potențialului chimic, coloizii de asociație își schimbă, în mod foarte probabil, și structura (v. § 2). Întrucît micelele coloizilor de asociație sînt stabile numai la anumite dimensiuni, constante, solubilizarea schimbă implicit și condițiile termodinamice ale stabilității micelelor — ceea ce are loc, cum s-a arătat, tocmai prin schimbarea structurii și configurației. Matematic, această problemă nu a fost rezolvată fiind încă în studiu.

Faptul cel mai important, din punct de vedere practic, este că stabilizarea cu agenți tensioactivi a făcut posibilă realizarea unui nou tip și foarte interesant, de sisteme disperse, *emulsiile stabile termodinamic* (I. S t a u f f).

Procesul de stabilizare fiind un fenomen deosebit va fi reluat în paragraful următor, în legătură cu toate sistemele la care se aplică (coloizi, pseudocoloizi etc.).

d. **Acțiunea de spălare (detergență).** Multă vreme acțiunea de spălare s-a atribuit hidroxidului de sodiu și în general, bazelor rezultate prin hidroliza săpunurilor.

Existența unor săpunuri sintetice, care hidrolizează foarte puțin sau care nu hidrolizează de loc, cum sînt agenții neionici, a demonstrat însă că acțiunea de spălare are la bază alte fenomene, speciale, cu totul diferite.

Tabloul cel mai complet al procesului complex de spălare sau acțiunea detergentă a fost descris de P. A. R e h b i n d e r, pe baza numeroaselor cercetări întreprinse de școala sovietică în decurs de peste 40 de ani.

Pe scurt, acest proces, care nu poate fi descris aici în amănunțime, are loc în trei etape principale :

— *contactul detergentului* cu murdăria ;
— *îndepărtarea murdăriei* de pe locul inițial ;
— *împiedicarea murdăriei* de a reveni în același loc.

Fiecare din cele trei etape menționate mai sus se compune apoi din mai multe faze.

În prima etapă are loc micșorarea tensiunii superficiale și adsorbția detergentului prin formarea unei membrane vîscoase în jurul particulelor de murdărie (udare-etalare).

În cea de-a doua etapă are loc pătrunderea (penetrația) detergentului solvatat prin membrana formată, în murdărie și micșorarea rezistenței (adeziunii) mecanice a acesteia prin difuziunea (osmoza) apei în sistem, după care urmează apoi și faza finală a acestei etape : *extruderea murdăriei sub forma mielinică*, amintită în paragraful precedent, sau sub forma de *gel bidimensional* (spumare).

În cea de a treia etapă are loc *dizolvarea* sau *emulsionarea* (după cantitatea de detergent adăugată) a formelor mielinice sau a gelurilor bidimensionale (spumei) din etapa precedentă, în soluția de detergent înconjurătoare. Emulsia

Scanned with OKEN Scanner

sau soluția murdăriei se îndepărtează apoi, la sfîrșitul procesului, prin *frecare* și *antrenare cu apă*.

S-a căutat, de asemenea, să se formuleze și matematic acțiunea detergentă, cum este de exemplu prin așa-numita „ecuație a murdăriei" (Mc Bain) :

$$[\text{detergent} + \text{fibră} \times \text{murdărie} = \text{fibră} \times \text{detergent} + \text{murdărie}]$$

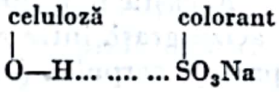
pe baza căreia s-au stabilit apoi unele expresii matematice (v. paragraful precedent), avînd evident un caracter semiempiric.

Tehnologic, acțiunea detergentă se exprimă prin mai multe mărimi cu caracter relativ, cum sînt : gradul de alb, puterea de spălare etc.

e. **Adsorbția coloranților coloidali (vopsirea).** Acțiunea de fixare a coloranților pe fibrele textile constă, în ansamblu, într-un proces complex de adsorbție a coloranților pe fibrele respective, care variază mult cu natura fibrei și colorantului.

Cazul cel mai bine studiat pînă acum este acela al fixării coloranților direcți sau substantivi (coloranții fără mordanți) pe fibrele de bumbac, cum sînt coloranții azoici acizi (exemplul roșul Congo etc.).

În acest caz s-a constatat că fixarea coloranților crește cu concentrația sărurilor din soluție, prin formarea agregatelor (asociatelor) coloide ale colorantului, izoterma de adsorbție tinzînd spre o saturație conform relației (VII.9) (L a n g m u i r). Cele mai favorabile structuri sînt, în consecință, tocmai structurile planare ale coloranților coloidali descrișI la § 3, care corespund cel mai bine structurii fibrelor și se leagă mai intim de fibrele respective, în special prin legături de hidrogen după diferite scheme, ca aceasta (A l e x a n d e r și J o h n s o n) :



Pe fibrele animale, adsorbția coloranților este favorizată de acizi, fiind optimă la un pH ≈ 5 (punctul izoelectric al fibrelor proteice).

f. **Flotația.** Separarea mineralelor utile, aflate în concentrații mici în sol, sau flotația, este de asemenea, un proces coloidal-chimic la care se aplică pe scară foarte largă agenții activi de suprafață și fenomenele amintite.

Deși acest proces este foarte important în industria extractivă a minereurilor și în industria metalurgică, nu se va putea descrie aici decît în linii foarte generale, ca și procesele precedente.

Ca și celelalte procese complexe, descrise pînă aici, și la flotația minereurilor, rolul principal îl au : udarea și adsorbția (solubilizarea este importantă numai în procesele microflotației).

Prin flotație, minereurile, măcinate în prealabil în mod corespunzător, se separă, fiind introduse într-o *emulsie de ulei* (flotația cu ulei) sau spumă (flotația cu spumă), în două părți și anume, *partea lipofilă* (sau oleofilă) care se îndepărtează cu uleiul sau cu spuma respectivă, prin plutire (flotație), și *partea liofilă* (hidrofilă) care se acumulează de obicei la fund prin sedimentare, sub formă de nămol sau steril. Restul operațiilor care urmează se deduc și din fig. X.34.

Pentru a înlesni și intensifica acest proces se adaugă amestecurilor respective agenți activi de suprafață și alte substanțe amfifile cunoscute în tehnica flotației sub numele de *colectori*.

Se folosesc drept colectori îndeosebi : xantogenații alcalini, cum este :

$$C_5H_{11}—O·C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow S—Na\end{matrix}$$ (amil-xantogenatul de sodiu)

utilizat la flotarea minereurilor sulfuroase (pirite etc.) și acizii grași superiori utilizați la flotarea minereurilor oxidice (inclusiv carbonați, sulfați etc.).

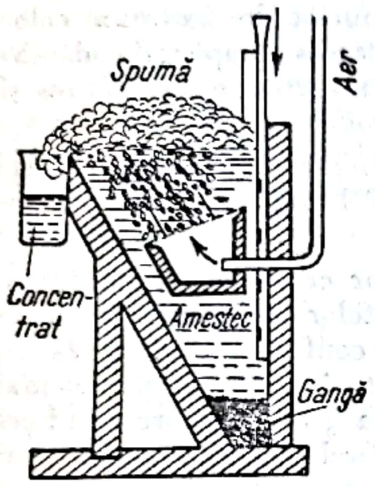
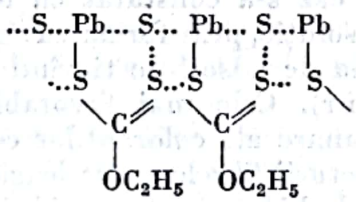


Fig. X.34. Celulă de flotație cu spumă a minereurilor, (schemă, secțiune transversală).

Colectorii au rolul ca, prin adsorbție pe particulele lipofile, să mărească lipofilia acestora și să le separe de celelalte hidrofile — rol pe care îl îndeplineau în trecut unele uleiuri, cum este uleiul de pin etc.

Xantogenații, pe lîngă structura amfifilă generală, au, datorită structurii lor speciale, și capacitatea de a fixa ambii ioni ai mineralului prin schimb anionic ca în schema :



reacție care duce la împîslirea produsului respectiv (acțiunea de colectare propriu-zisă).

Această împîslire a colectorilor se produce, la acizii grași, între catenele hidrocarbonate, orientate ca de obicei normal pe suprafața corpului (minereului), de care s-au legat cu părțile lipofile (nepolare).

Deosebit de agenții de udare, spumanți sau emulgatori și colectori, în tehnica flotației se mai folosesc, de asemenea, și alte produse cu funcțiuni asemănătoare, denumite *activatori*, respectiv, *depresori*, și care au rolul de a completa și intensifica rolul celor dintîi.

O variantă deosebită a flotației, aplicată la separarea și concentrarea soluțiilor în laborator (fig. X. 35), este dizolvarea în spume sau microflotația.

Spumele, după cum se cunoaște din experiență (de exemplu gustul diferit al spumei de bere), posedă proprietatea de a dizolva sau de a concentra anumite substanțe din soluțiile în care iau naștere (Z a w i d s k i, 1900), îndeosebi coloranți organici, proteine, fermenți, și microorganisme. Pe aceasta se bazează mai multe metode de fracționare și dozare a substanțelor respective, propuse în decursul timpului de W o. O s t w a l d (1936), A. D o g n o n (1942), M. A b r i b a t etc.

g. **Alte aplicații ale agenților activi de suprafață.** Pe lîngă aplicațiile descrise pînă acum, care sînt cele mai caracteristice, agenții activi de suprafață mai posedă și multe alte aplicații.

Scanned with OKEN Scanner

În biologie, la îndeplinirea funcțiunilor biofiziologice agenții activi naturali, cum sînt sărurile acizilor biliari amintite la § 1, au un rol asemănător aceluia pe care îl joacă și agenții activi tehnici. În tehnică, la obținerea emulsiilor, spumelor, peliculelor de coloranți, pigmenților, a produselor alimentare și farmaceutice, a polimerilor etc., agenții activi de suprafață sînt de obicei indispensabili, fiind integrați în procesul tehnologic de obținere și de întrebuințare a celor mai multe produse industriale moderne.

Numai în construcții, de exemplu, și tehnologia materialelor de construcții, agenții activi de suprafață sînt utilizați în trei scopuri principale, deosebite :

1) în construcțiile de drumuri — la obținerea emulsiilor de bitum (bitumul filerizat, bitumurile neemulsionate), pentru gudronajul drumurilor (unde se adaugă fie lecitină fie agenți cationici pentru îndepărtarea apei din nisip) și stabilizarea terasamentelor (se injectează uleiuri cu agenți cationici pentru combaterea alunecărilor);

2) la fabricarea betoanelor ușoare, impermeabile, rezistente la îngheț, pe bază de ciment P;

3) la fabricarea elementelor de zidărie, acoperiș, pereți despărțitori etc. din materiale fără ciment, pentru ameliorarea și reglarea prizei lianților (modulatori de priză, plastifianți, hidrofobizanți, adezivi etc.).

Se cunosc astăzi nenumărate produse comerciale, tehnice, destinate întrebuințărilor de mai sus. Dintre acestea sînt cunoscute, mai de mult, produsele denumite : *nekali*, (alchil-naftalin-sulfonați de sodiu), *mersolați* (alchil-sulfonați simpli), *zefiroli* (agenți cationici pe bază de alchil-dimetil-benzil-amoniu), *emulforii*, *igepolii* (agenți neionici pe bază de oxid de etilenă policondensat cu diferite proporții de izo-octil-fenoli) etc.

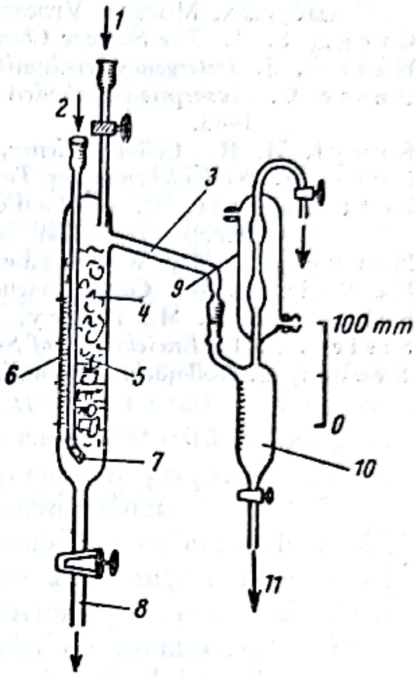


Fig. X.35. Aparat de laborator pentru analiza prin spumare (micro-flotație) :

1—8 — unitatea de spumare și separare a spumei, în laborator; *1* — soluție; *2* — aer sau spumă de la tubul precedent; *3* — tub pentru evacuarea spumei; *4* — spumă; *5* — lichid rezidual (substratul spumei); *6* — scară gradată; *7* — orificiu de barbotare; *8* — tub de evacuare; *9*—*11* — colectorul de spumă; *9* — încălzitor; *10* — lichid sau spumă descompusă; *11* — tub de evacuare.

BIBLIOGRAFIE

Adamson, A. N. *Physical Chemistry of Surfaces* New York, Interscience, 1960.
Angelescu E. Revue de Chimie, VII, nr. 1, 1962, p. 21.
Angelescu, E. Hörer, O. St. cerc. chim. **8**, 1960, 387; **9**, 1961, p. 69; **10**, 1962, p. 49.
Anastasiu, S., Jelescu, E. *Detergenți și alți agenți activi de suprafață*. București, Editura tehnică 1959.
Бутт, И. М., Беркович, Т. М. Вяжущие вещества с поверхностно активными добавками, Москва, Промстройиздат, 1953.

de Bruyne, N. A., Houwink, R. *Adhesion and Adhesives.* New York, Elsevier, 1951.
Dognon, A. *Sur les phenomènes de mouillabillité. Quelques applications chimiques et bacteriologiques*, Actual. Sci. et Ind. Hermann nr. 932, Paris, 1942.
Durham, K. *Surface activity and detergency.* Londra, Macmillan, 1961.
Еляшевич, М. Г., Койбащ, В. А. Флотационый процесс на углеобогатительных фабриках, Москва, Углетехиздат, 1952.
Gregg, S. J. *The Surface Chemistry of Solids*, Ed. 2, Londra, Chapmann & Hall, 1961.
Harris, J. *Detergency, evaluation and testing.* New York, Interscience, 1952.
Hesse G. *Adsorptionsmethoden in chemischen Laboratorium.* Berlin, Verlag Gruyter & Co., 1943.
Kruyt, H. R. *Colloid Science*, vol. II, New York, Elsevier, 1960.
Kuhn, A. *Kolloidchemisches Taschenbuch* Ed. 5, Leipzig, Akad. Verlag, 1960.
Lottermoser, A., Kalauch, C. *Kurze Einführung in die Kolloidchemie.* Ed. 3, Dresda, Steinkopff, 1954.
Mannchen, W., Wibranetz, A. *Kolloidchemie.* Freiberg, Bergakademie, 1959.
Mc Bain, J. W., *Colloid Science.* Boston New York, Heath, 1950.
Schwartz, A. M., Perry, J. W. *Surface Active Agents.* New York, Interscience, 1949
Sisley, J. P. *Enciclopedy of Surface Active Agents.* New York, Clarendon, 1952.
Stauff, J. *Kolloidchemie.* Berlin, Springer Verlag, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XI

DISPERSIILE ETEROGENE STABILE (PSEUDOCOLOIZII) ȘI SISTEMELE COLOIDALE SOLIDE

După cum s-a atras atenția în capitolul precedent, capacitatea deosebită de stabilizare a coloizilor de asociație tensioactivi (agenți activi de suprafață — AAS) a permis să se realizeze o nouă clasă de sisteme disperse studiate în chimia coloizilor și foarte importante pentru aplicațiile lor : *dispersiile eterogene stabile termodinamic.*

Din această categorie fac parte : *suspensiile*, *emulsiile*, *spumele*, *pastele*, *aerosolii*, *pulberile* și alte sisteme disperse *eterogene*, avînd un grad de dispersie inferior gradului de dispersie coloidal ($\leqslant 10^5$), dar care, datorită stabilității, posedă în general aceleași proprietăți și aplicații ca și coloizii propriu-ziși, fiind desemnate în acest capitol sub numele comun de *pseudocoloizi.*

În cele ce urmează se vor descrie, pe scurt, numai cîteva clase de astfel de pseudocoloizi, mai importante (pentru o descriere amănunțită a se vedea bibliografia), insistîndu-se îndeosebi asupra problemelor teoretice, mai puțin cunoscute ale stabilității. În continuare se vor descrie, de asemenea, și sistemele coloidale cu mediu de dispersie solid, sau *sistemele coloidale solide.*

§ 1. STABILIZAREA CU AGENȚI DE SUPRAFAȚĂ

a. **Generalități.** Stabilizarea cu agenți activi de suprafață are o eficacitate mai mare decît stabilizarea cu agenți fizici, cu electroliți sau cu alte adaosuri și poate duce chiar la îndepărtarea totală a instabilității termodinamice, prin reducerea substanțială a energiei libere superficiale (v. cap. VIII § 10 b).

Deși are contingențe cu procesul de *solubilizare* (coloidală) efectuat tot cu AAS, stabilizarea nu trebuie confundată cu aceasta, deoarece ea poate avea loc și în mod absolut independent. După cum se arată schematic în fig. (XI.1, *a*), particulele solubilizate au structura micelelor coloizilor de asociație, în timp ce particulele stabilizate, cum sînt particulele unor emulsii (fig. XI. 1, *b*), au structura și dimensiunile micelelor liofobe fiind de obicei mult mai mari decît particulele coloide propriu-zise. Deosebirea cea mai importantă dintre aceste două procese constă, însă, în modul cum se atinge stabilitatea — în mecanismul acestui fenomen. Prin solubilizare, așa cum s-a arătat și în Cap. X § 6, sistemul sau substanța solubilizată trece în mod spontan într-un coloid micelar stabil (datorită menținerii structurii micelelor de asociație, stabile termodinamic). Prin stabilizare, stabilitatea termodinamică se atinge numai după ce sînt realizate condițiile arătate în Cap. VIII § 10 la stabilizarea solilor liofobi. De aceea, studiul stabilizării cu AAS, impune o reexaminare atentă a tuturor considerațiilor făcute în capitolele precedente asupra stabilității (în special în Cap. VI § 2, Cap. VIII § 10 și Cap. X § 6).

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu cunoscut, în care apar concomitent ambele procese menţionate, *stabilizarea* şi *solubilizarea*, este acela al acţiunii de spălare (detergenţa) tratată în capitolul precedent. După cum s-a arătat în acel loc, prin solubilizare, substanţa ce trebuie spălată este în prealabil *liofilizată* (sau micşorîndu-i, cum se spune, „liofobia"), în timp ce asupra substanţei solubilizate trebuie să se acţioneze într-un mod exact invers, şi anume *micşorîndu-i liofilia* (sau „liofobizînd-o")

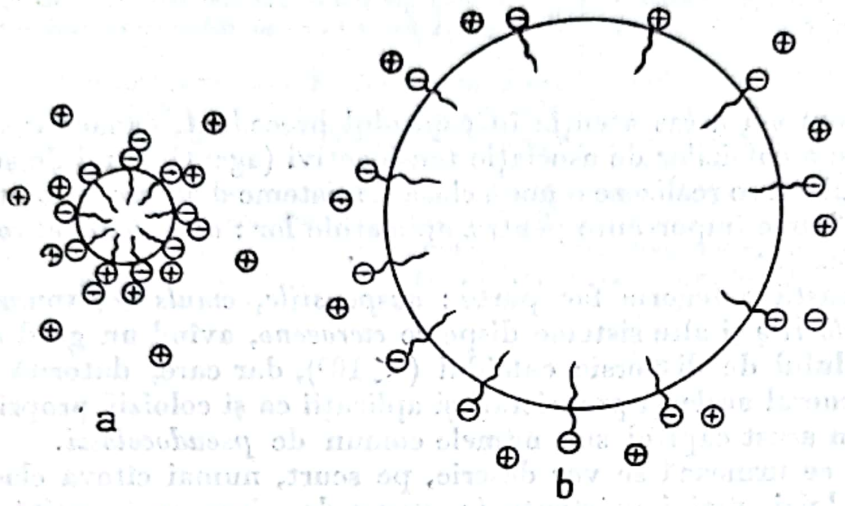


Fig. XI.1. Structura particulelor dispersoidului :
a — în cazul solubilizării; *b* — în cazul stabilizării unei emulsii cu un AAS.

spre a împiedica redepunerea aceleiaşi substanţe, fapt care nu constituie altceva decît procesul invers spălării, murdărirea.

Micşorarea hidrofiliei sau *lipofilizarea* se realizează, în general, conform concluziilor la care s-a ajuns în teoria modernă a stabilităţii (Cap. VIII § 10), *mărind bariera de potenţial a coagulării*, şi anume partea repulsivă (potenţialul de respingere V_r) a acestei bariere. Particulele stabilizate împotriva coagulării (sau, după Peskov, stabilizate „agregativ"), trebuie să fie, însă, stabile şi la procesul invers coagulării — la dizolvare (în caz contrar ele se dizolvă complet formînd o soluţie obişnuită omogenă, sau moleculară). Această condiţie, esenţială pentru asigurarea stabilităţii termodinamice, deşi contrazice în aparenţă condiţia precedentă, nu este greu de explicat şi de realizat practic.

Dacă se reprezintă, după B. V. Dereaghin, variaţia potenţialului (sau energiei) de interacţiune cu distanţa dintre particule se constată, după cum rezultă din fig. XI.2, *a*, trei puncte (sau domenii) principale pe curba respectivă : un punct A, în care particulele sînt menţinute suficient de depărtate una de alta datorită presiunii de despicare mari (derivata potenţialului în raport cu distanţa dV/dx v. Cap. VI § 6); un punct B în care presiunea de despicare este zero ($dV/dx = 0$), corespunzător „vîrfului" barierei de potenţial şi un punct C în care atracţia dintre particule (sau presiunea de despicare negativă) a atins valoarea maximă, transformîndu-se după aceea din nou în repulsie, datorită intervenţiei *forţelor cuantice Born* (care împiedică şi fuziunea nucleară), forţe rezultate din întrepătrunderea norilor electronici ai atomilor respectivi.

Pentru realizarea concomitentă a celor două condiţii ale stabilizării, în aparenţă contradictorii, va trebui să se deplaseze curba de potenţial de mai sus

Scanned with OKEN Scanner

(sau „curba de interacțiune Dereaghin") așa cum se arată în fig. XI.2, *b*, mărind cît mai mult înălțimea barierei de potențial (distanța pe ordonată, *AB*) și micșorînd cît mai mult distanța dintre aceasta și minimul *C* sau, cu alte cuvinte, mărind cît mai mult raportul *AB*/*BC*.

Trebuie atrasă atenția că, după cum observă K. Durham, atingerea punctului *C* de pe curba de interacțiune Dereaghin este inevitabilă, după ce sistemul a depășit vîrful *B* al „barierei", deoarece forțele de atracție care intervin cu începere din acel moment (forțele — van der Waals-London) sînt absolut independente de mediul înconjurător și de acțiunile exterioare.

De aceea, îndeplinirea *ambelor* condiții de mai sus, sau realizarea unui raport cît mai mare *AB*/*BC* este strict necesară pentru obținerea unei bune stabilități.

Bariera de potențial, prima condiție de mai sus a stabilizării cu AAS, este de două feluri principale deosebite :

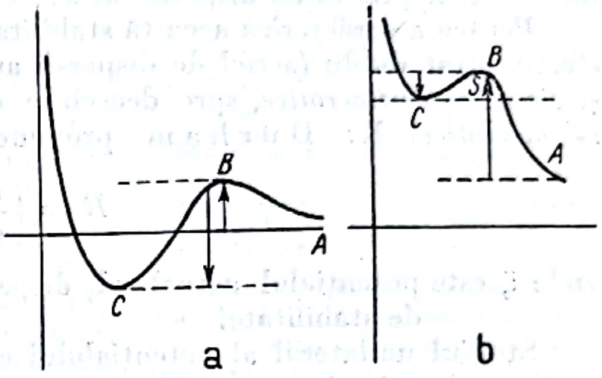


Fig. XI.2. Bariera de potențial a atracției dintre particule (*a*) și deplasarea acestei bariere la stabilizare (*b*).

— o barieră de potențial *electrică*, datorită stratului dublu electric, creat în special prin prezența AAS și

— o barieră de potențiala *mecanică*, datorită filmelor de lichid (sau mediu) care înfășoară particulele (micelele).

Această barieră de potențial, mecanică, observată și studiată prima dată de școala sovietică (P. A. Rehbinder), constă în rezistența *elastică* pe care o opun peliculele respective la solicitările exterioare și îndeosebi la ciocnirile unei particule de alta sau de orice altă suprafață solidă.

Deosebit de această rezistență la forfecare sau la compresiune se mai manifestă, la același înveliș lichid (film), și o rezistență mecanică *superficială* de frecare, sau rezistență *vîscoasă*, fapt care determină pe unii autori să mai considere și o *a treia barieră* de potențial a stabilității, pe lîngă celelate două de mai sus, și anume :

— *bariera de viscozitate* — sau *rigiditate superficială* (unii autori sovietici denumesc această condiție deosebită a stabilității și *factor mecanic structural*, datorită faptului că viscozitatea stratului superficial se mărește prin fenomenele de structurare studiate în reologie).

b. **Bariera de potențial datorită stratului dublu electric.** Stratul dublu care determină formarea potențialului superficial ψ_0 și bariera de potențial electrică, corespunzătoare, poate lua naștere în trei moduri deosebite (v. Cap. V).

Straturile duble formate de moleculele sau ionii AAS ating maximum de eficacitate la completarea stratului monomolecular compact, cînd devin, practic insensibile la acțiunea ulterioară a electroliților. Cei mai activi AAS sînt agenții activi de suprafață *macromoleculari*, care conferă cea mai mare densitate electrică stratului superficial (Durham).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca bariera de potenţial a stratului dublu să fie eficace în stabilizare este necesar ca potenţialul ψ_0 sau V_r să fie mai mare sau cel puţin egal cu energia cinetică a particulelor care se ciocnesc :

$$V_r \geqslant 5\ kT.$$

Cunoscînd că potenţialul superficial este, în general, invers proporţional cu pătratul grosimii particulelor [v. de exemplu relaţia (VIII. 21)], potenţialul superficial ce se conferă dispersoizilor stabilizaţi va trebui să fie cu atît mai mare, cu cît gradul de dispersie al acestora este mai mare.

Pentru a caracteriza această stabilitate *electrică* a dispersoizilor care posedă efectiv strat dublu (astfel de dispersii au fost denumite de Wo. O s t w a l d şi dispersii *electrocratice*, spre deosebire de celelalte, denumite de acelaşi autor *solvatocratice*) K. D u r h a m propune mărimea :

$$R = \left(\frac{\zeta}{\psi}\right)^2, \qquad \text{(XI.1)}$$

unde ζ este potenţialul actual al dispersoidului, iar ψ potenţialul teoretic de stabilitate.

Studiul unilateral al potenţialului electric nu este, însă, suficient pentru a caracteriza şi orienta stabilitatea tuturor sistemelor disperse.

Pe lîngă lipsurile generale ale teoriei electrochimice care au fost arătate în Cap. VIII, studiul unilateral al potenţialului poate duce de multe ori la concluzii greşite, cum este în cazul solilor polidisperşi, al solilor cu medii de dispersie nepolare etc.

c. **Bariera de potenţial datorită filmului de lichid.** Învelişul lichid (liosfera) care asigură bariera de potenţial *mecanică* a stabilităţii, este constituit din straturile de hidratare ale contraionilor legaţi de grupele polare sau de moleculele mediului înconjurător, adsorbite pe suprafaţa micelelor stabilizate. Adsorbţia acestor molecule coboară, conform teoriei termodinamice a adsorbţiei (v. Cap. VII) tensiunea superficială a adsorbantului (dispersoidului), dar în acelaşi timp, cum a arătat prima dată R e h b i n d e r, modifică (îndeosebi slăbeşte) simţitor rezistenţa şi alte proprietăţi mecanice ale adsorbantului (v. Cap. VI).

Rezistenţa mecanică a particulelor stabilizate este astfel asigurată numai de învelişul lichid exterior al particulelor, care, după acelaşi autor, trebuie să aibă o grosime suficient de mare, fiind în directă legătură cu concentraţia şi cu structura chimică a stabilizatorului.

În fig. XI. 3 este reprezentată variaţia activităţii capilare (curba *2*) şi a rezistenţei mecanice (curba *3*) în funcţie de gradul de asociere al stabilizatorului (raportul dintre concentraţia micelelor şi concentraţia moleculelor neasociate) la aceeaşi concentraţie gravimetrică a stabilizatorului[1]) deoarce la aceeaşi concentraţie stabilizatori diferiţi posedă grade de asociaţie diferite. Ambele acţiuni trec printr-un maxim la un grad de asociere diferit, între care se situează şi un al treilea maxim, care este *maximul eficacităţii stabilizatorului* (stabilitatea maximă), denumit de Rehbinder şi *optimul coloidal*. Optimul coloidal corespunde în general foarte bine cu domeniul c_{CM} al AAS şi poate servi tot atît de bine

[1]) Gradul de asociere β s-a variat în graficul respectiv schimbîndu-se compoziţia stabilizatorului (numărul de atomi de carbon al catenei).

Scanned with OKEN Scanner

la caracterizarea stabilității mecanice, ca și potențialul ψ la caracterizarea stabilizării electrice.

Matematic, bariera de potențial mecanică este inclusă în termenul V_r din relațiile (VIII.23) — (VIII.24), grosimea stratului de solvatare fiind invers proporțională, cum se arată în Cap. VIII, cu tăria ionică a electrolitului respectiv. Pentru apă, această grosime variază cu tăria ionică J conform teoriei Debye-Huckel-Onsager după relația aproximativă:

$$d = \frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}05 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{J}}$$

din care se vede că stratul difuz (învelișul lichid) al micelelor este cuprins între 0,3 mμ (pentru $J = 1$) și 3 m μ(pentru $J = 0{,}01$).

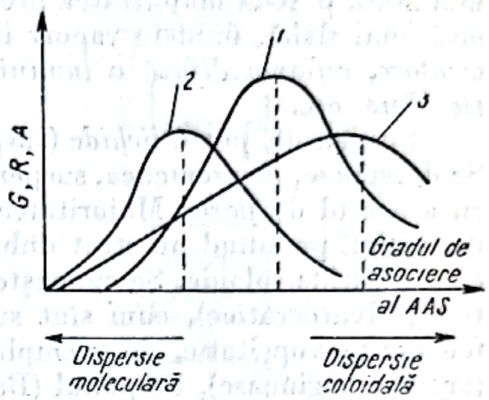


Fig. XI.3. Optimul coloidal (*1*) și cele două maxime: maximul activității capilare (*2*) și maximul rezistenței mecanice a stratului de solvatare (*3*) (stabilizare), după Rehbinder.

Măsurările directe efectuate de Dereaghin au condus, însă, la concluzia că acest strat poate fi mult mai mare, întinzîndu-se în realitate pînă la cîteva sute de mμ (v. Cap. VI). În schimb, potențialul de respingere, măsurat de același autor direct la peliculele de săpun, cu o balanță electronică foarte sensibilă (B. V. Dereaghin, și colab. 1954), a fost mai mic decît valorile deduse pe bazele teoriei cinetice-moleculare.

Totuși, creșterea stabilității prin mărirea barierei mecanice a potențialului nu se poate explica numai pe baza micșorării tensiunii superficiale. A explica stabilizarea numai prin micșorarea tensiunii superficiale înseamnă, după Durham, a confunda manifestarea sau efectele procesului cu mecanismul său intim. După cum arată și H. Kruyt, repulsia dintre particule (potențialul V_r) în mediile nepolare (în care V_r este de natură aproape exclusiv mecanică) se datorește creșterii entropiei și deci factorului structural, așa cum au demonstrat și cercetătorii sovietici mai demult, și în nici un caz micșorării energiei superficiale care se produce în același timp (ca urmare a schimbărilor structurale, profunde, din stratul superficial al moleculelor de AAS).

Cînd stratul superficial al particulelor devine foarte mic (monomolecular), efectele structurii se resimt aproape exclusiv, deoarece, în acest caz, elasticitatea simplă, mecanică, nu mai poate juca vreun rol.

Efectele structurale din stratul superficial stabilizator se măresc de multe ori și prin adaosuri complet netensioactive sau slab tensioactive. Astfel, se mărește foarte mult activitatea stabilizatoare a cetil-sulfatului de sodiu prin adaos de diferiți alcooli grași superiori (Schulman și Cockbain, 1939). Acțiunea cea mai bună o exercită, în acest sens, colesterolul, mai puțin bună — alcoolul oleic și acțiunea cea mai slabă este produsă de alcoolul cetilic.

Faptul se explică prin efectele sterice cu totul deosebite produse de aceste substanțe asupra părții nepolare a moleculelor amfifile (stabilizatoare) și formarea unui strat vîscos interfacial, elastic, rezistent la ciocnirile dintre particule.

Uneori, acțiuni favorabile asupra capacității de stabilizare a AAS pot produce și substanțe cu totul deosebite, cum sînt pulberile cu care se obțin așa-numitele „emulsii Pickering“ (v. § 3 — Emulsiile).

Scanned with OKEN Scanner

§ 2. SUSPENSIILE

a. **Suspensiile lichide diluate.** Aceste suspensii constituie sisteme disperse formate din particule insolubile, mai mari decît particulele solilor liofobi, fiind vizibile la microscopul optic simplu. Suspensiile, deşi sînt formate din particule mai mari, posedă majoritatea proprietăţilor generale ale solilor : *mişcare browniană* (mai slabă, fiind în raport invers cu masa particulelor), *echilibru de sedimentare*, *reflexia difuză a luminii* (turbiditate), *sarcini electrice*, *coagulare* sau *floculare* etc.

Suspensiile pot fi *lichide* (suspensii propriu-zise) sau *gazoase* (aerosuspensii). Se deosebesc, de asemenea, suspensiile *diluate* şi suspensiile *concentrate* ($c \geqslant 10\%$) cu aspectul de *paste*. Majoritatea suspensiilor au un caracter electrolitic (electrocratic), posedînd un strat dublu electric cu sarcină şi potenţial caracteristic ca şi soluţiile coloide. Se cunoaşte şi un număr mai mic de suspensii neelectrolitice (solvatocratice), cum sînt suspensiile unor pigmenţi coloraţi şi vernisuri, folosite în vopsitorie, de exemplu suspensiile uleioase de : Fe_2O_3, Fe_3O_4, ocrul (argile feruginoase), litoponul ($BaSO_4 + ZnS$), negrul de fum (cărbune), ultramarinul (silicat dublu de aluminiu şi sodiu cu un conţinut variabil de polisulfură de sodiu; ultramarinul natural are aproximativ formula : $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$) etc.

Datorită apropierii foarte mari dintre suspensiile stabile şi solii liofobi, W o . O s t w a l d a propus încadrarea acestor două categorii într-o singură clasă de sisteme disperse, denumită clasa *suspensoizilor*. Suspensoizii sînt deci toate *sistemele disperse liofobe*, *bifazice*, *fără deosebire de grad de dispersie*.

Prepararea. Suspensiile se prepară, în principiu, prin aceleaşi metode de dispersare şi condensare, fizice şi chimice, ca şi solii liofobi (v. Cap. VIII). Majoritatea suspensiilor folosite în tehnică, cum sînt lianţii anorganici, suspensiile de pigmenţi etc., se prepară prin metoda dispersării fizice, în special mecanice, care, după cum s-a arătat în Cap. VIII § 4, este mai rentabilă în cazul suspensiilor decît al solilor.

Un rol principal la prepararea suspensiilor îl au desigur adaosurile, în special AAS, despre care s-a discutat în paragraful precedent.

Adaosurile modifică *solubilitatea* substanţelor dispersate (prin acţiune de masă) şi *structura* particulelor suspensiei în modul arătat anterior.

Un exemplu de aplicare a AAS la prepararea industrială a suspensiilor este prepararea suspensiilor uleioase de pigmenţi prin procedeul de „flușare" (fig. XI.4).

Prin acest procedeu, cunoscut de la fabricarea vopselelor de calitate superioară pentru pictură, suspensiile apoase ale pigmenţilor, cum sînt supensiile de : albastru de Berlin, verde malachit, albul de Titan (TiO_2), albastru Victoria etc., se transformă în suspensii uleioase prin amestecare cu o emulsie foarte fină de ulei în apă (emulsie U—A) în prezenţa unui AAS special, care asigură atît *eliminarea apei* (la transformarea suspensiei iniţiale) cît şi *stabilitatea* suspensiei rezultate. După eliminarea apei, care se separă prin *coalescenţa*[1]) particulelor emulsiei de apă în ulei (A—U), colorantul rămîne sub formă de *pastă*, care se macină din nou şi se deshidratează, pentru stabilizare. Agenţii de stabilizare şi dispersie cei mai folosiţi sînt lecitina şi sărurile cuaternare de amoniu (agenţi cationici).

Uleiurile folosite sînt de obicei uleiuri vegetale ,cu urme de acizi graşi liberi.

[1]) v pag. 511.

Spre deosebire de solii liofobi simpli, suspensiile stabilizate cu AAS sînt, de obicei, *reversibile*, din cauza mecanismului special al stabilizării cu AAS descris în paragraful precedent. De exemplu, suspensiile apoase de pigmenți fin pulverizați, amestecate puternic („bătute") în prezența saponinei și a altor emulgatori, formează o spumă concentrată în pigmentul respectiv, care prin uscare formează o nouă pulbere *reversibilă*, atunci cînd este reluată din nou cu dizolvant.

Proprietățile chimice coloidale ale suspensiilor fiind, în general, aceleași ca ale solilor liofobi, s-au tratat amănunțit în Cap. VIII.

Un fenomen important, care se produce în suspensiile concentrate și chiar la unele suspensii diluate este fenomenul general de structurare, sau de variație anormală a viscozității (v. și Cap. III).

Aplicații. Suspensiile formează, împreună cu solii liofobi, una dintre cele mai mari clase de sisteme studiate în chimia coloizilor, avînd aplicații în aproape toate domeniile științei și tehnicii.

Dezvoltarea industriei agenților activi de suprafață, care permit obținerea de suspensii într-un număr practic nelimitat, a extins și mai mult aplicațiile suspensiilor. Cele mai multe aplicații ale suspensiilor sînt în: industria textilă (vopsitorie, detergenți), tehnica construcțiilor și materialelor de construcții, industria coloranților organici și minerali, biologie etc. Ca exemple de suspensii stabile, cunoscute de multă vreme în tehnică se pot da:

— suspensiile de bitum filerizat (bitum și pulbere de var stins amestecat cu piatră de var etc.) care sînt folosite în construcțiile de drumuri, izolări, brichetarea cărbunelui și la prepararea mortarelor impermeabile (prin amestecare cu apă și nisip);

— suspensiile de nămol pentru foraje;

— suspensiile de insecticide și alți antidăunători;

— suspensiile de pigmenți minerali și organici (amintite și mai înainte) etc.

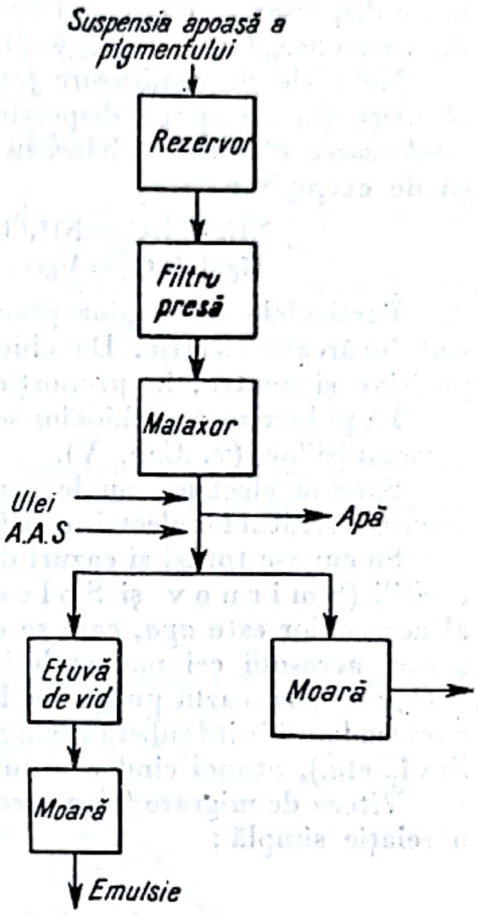


Fig. XI.4. Schema fluxului tehnologic al preparării suspensiilor de pigmenți în ulei prin procedeul flușării (după E. Fischer).

b. **Aerosolii.** Sub numele de *aerosoli* se desemnează, în general, toate dispersiile gazoase avînd ca mediu de dispersie *aerul*, cuprinzîndu-se în această clasă atît *aerosolii* propriu-ziși cu grad de dispersie coloidal, cît și *aerosuspensiile*, *aeroemulsiile* și *aerogelurile*[1]), care alcătuiesc clasa cea mai importantă de aerosoli.

Aerosolii se prepară prin toate metodele generale de preparare ale coloizilor. Metoda dispersării este aplicată, în special, la prepararea aeroemulsiilor (cețuri). Se folosesc în acest scop pulverizatoare cu aer de joasă sau înaltă presi-

[1]) Denumire ce se dă și gelurilor propriu-zise uscate, pentru care denumirea de aerogel este mai potrivită.

une. Pulverizatoarele de înaltă presiune, cunoscute în tehnică şi sub numele de *atomizoare*, permit obţinerea aerosolilor cu cel mai înaintat grad de dispersie. Pulverizarea lichidelor se poate face şi prin aplicarea curentului electric continuu de înaltă tensiune. Se transmite astfel particulelor o sarcină electrică care înlesneşte dispersarea, micşorînd cum s-a arătat în Cap. V, energia superficială (v. de asemenea Cap. VIII, § 2).

Metodele de *condensare fizică* se aplică prin încălzire, ardere, descărcări electrice (la obţinerea dispersiilor metalice şi mai ales de oxizi metalici); *condensarea chimică* se bazează pe reacţii chimice de hidroliză, oxidare etc. ca de exemplu:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \qquad CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$$
$$Mg + {}^1/_2O_2 = MgO \qquad ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 \text{ etc.}$$

Particulele aerosolilor preparaţi, în special, prin metodele de dispersare sînt încărcate electric. De obicei aceşti aerosoli conţin şi particule negative, pozitive şi neutre, în proporţie variabilă, după condiţiile preparării.

La pulverizarea lichidelor se produce şi fenomenul baloelectric, caracteristic aeroemulsiilor (v. Cap. V).

Sarcina electrică nu le conferă, însă, aerosolilor o stabilitate mai mare, deoarece stratul lor electric este lipit de contraionii şi liosfera necesară stabilităţii.

Se cunosc totuşi şi cazuri de stabilizare a aerosolilor cu diferiţi *stabilizatori volatili* (Smirnov şi Solenţeva, 1939). Stabilizatorul cel mai obişnuit al aerosolilor este *apa*, care se depune în pelicule pe particulele de aerosol. De aceea, aerosolii cei mai stabili sînt aerosolii substanţelor higroscopice (ZnO, P_2O_5 etc.). În cazul pulberilor hidrofobe (cum este carbonul) se adaugă la prepararea lor diferite substanţe higroscopice care să asigure stabilitatea (de exemplu $ZnCl_2$ etc.), atunci cînd este necesară.

Viteza de migrare (u) a aerosolilor, în cîmp electric (electroforeza), urmează o relaţie simplă:

$$u = \frac{neE}{6\pi\eta r} \qquad \text{(XI. 2)}$$

care se deduce din relaţia generală Hückel (V. 13), unde s-a luat $\varepsilon = 1$, $E = V/d$ (intensitatea cîmpului aplicat) şi fracţia (ne/r) reprezintă potenţialul particulelor încărcate electric.

Cunoaşterea acestor caracteristici electrice ale aerosolilor este necesară îndeosebi în procesele de filtrare şi distrugere a aerosolilor. Aerosolii au, de asemenea, şi o „stabilitate cinetică" foarte mică, care măreşte şi mai mult instabilitatea acestor sisteme. Masa efectivă a particulelor de aerosoli fiind relativ mare, mişcarea lor browniană este mai slabă şi nu poate învinge acţiunea cîmpului gravitaţional, aerosolii sedimentînd, după cum se vede în tabela XI. 1, cu o viteză de peste o sută de ori mai mare decît particulele de aceeaşi masă suspendate într-un lichid (soli, suspensii apoase).

În fig. XI.5 se arată variaţia coeficientului de difuziune D şi a timpului specific de coagulare τ al aerosolilor, cu gradul de dispersie (raza r a particulelor).

La calculul vitezei de difuziune şi sedimentare a aerosolilor se ţine seama de corecţia Cunningham a coeficientului D (*v.* Tabela III. 2) deoarece drumul liber mijlociu λ al gazelor este, în general, mai apropiat de dimensiunile particulelor, decît în lichide. După cum rezultă din fig. XI.5, D şi τ îşi schimbă brusc

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XI,1

Timpul de sedimentare ($1/v$) al suspensiilor lichide și gazoase de argint metalic

r, m μ	1	10	10^2	10^3
$\frac{1}{v}$, în apă	19 ani	68 zile	16 ore	9,8 min
t, în aer	9,6 zile	2,3 ore	1,4 min	8,33 s

variația la trecerea din domeniul coloidal în domeniul eterogen. În acest domeniu, mai caracteristic aerosolilor decît domeniul coloidal, D urmează legea lui Einstein (II.30), în timp ce în domeniul coloidal ($\Delta > 10^5$), D variază invers proporțional cu pătratul razei particulelor, conform relației (K u h n):

$$D = \frac{(1{,}8 \cdot 10^{-16}}{r^2} [\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}]. \qquad \text{(XI.3)}$$

În același domeniu, timpul specific τ este independent de raza particulelor urmînd relația (VIII.15), în timp ce în domeniul coloidal τ variază și cu raza r a particulelor după relația:

$$\tau = \frac{2{,}2 \cdot 10^{14} r}{n_0}.$$

În multe fabrici și ateliere de explozivi, produse alimentare (făină, amidon), materiale de construcții, exploatări miniere etc. aerosolii produc daune, accidente și boli profesionale (cum este silicoza produsă de aerosolii de SiO_2 din exploatările miniere și materiale de construcții) și trebuie negreșit îndepărtați prin coagulare rapidă sau distrugere. Distrugerea aerosolilor se realizează prin coagulare ortocinetică cu ajutorul aspiratoarelor, centrifugelor, ultrasunetelor și mai ales al filtrelor electrice Cottrell. După cum se arată în fig. XI.6, într-un asemenea filtru sau precipitator electrostatic, aerosolul se trece peste o rețea de fire electrice subțiri X încărcate la o tensiune foarte mare (12 — 15 kV) fiind ionizat și agitat prin efect Corona. După ieșirea din această cameră de ionizare, aerosolul încărcat electric (negativ) este trecut printr-un al doilea spațiu de precipitare (precipitatorul propriu-zis), care este străbătut de o serie de plăci (Y, Z) alternativ încărcate la 2—5 kV și puse la pământ, pe care are loc descărcarea și apoi coagularea finală a particulelor.

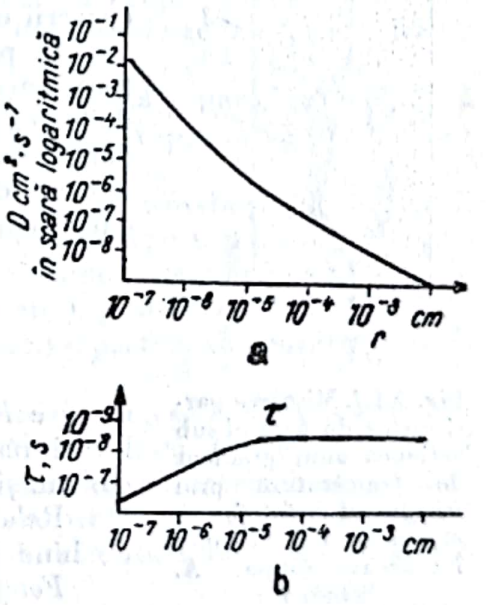


Fig. XI.5. Variația coeficientului de difuziune D (a) și a timpului specific de coagulare τ (b) cu mărimea particulelor r a aerosolilor în reprezentare logaritmică.

Au, de asemenea, acțiune coagulantă puternică asupra aerosolilor diferitele radiații,

în special *ultrasunetele* (v. Cap. VIII § 4), *căldura* şi chiar *lumina*. Astfel, sînt cunoscute fenomenele de *fotoforeză* (E h r e n h a f t), *termoforeză* şi *termoprecipitare*.

Fenomenul de termoforeză, care este cel mai important dintre acestea, constă în mişcarea particulelor de aerosoli pe lîngă corpurile încălzite în sensul negativ al gradientului de temperatură respectiv (fig. XI. 7).

Efectul de coagulare care se produce sub acţiunea acestui fenomen este denumit *termoprecipitare* (sau termocoagulare) şi constă în depunerea aerosolilor pe corpul rece înspre care are loc termoforeza după exemplul cunoscut al petelor de praf care se formează totdeauna pe pereţii din preajma radiatoarelor, cuptoarelor, pe coşurile de fum etc.

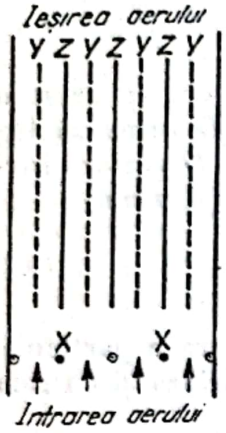


Fig. XI.6. Schema de principiu a unui precipitator electrostatic de aerosoli.

Viteza de termoforeză urmează relaţii diferite, în funcţie de raportul dintre lungimea drumului liber mijlociu molecular al gazului λ şi raza particulelor r.

Deşi fenomenul a fost studiat cantitativ mai de multă vreme (H e t n e r, 1924; E p ş t e i n, 1929), abia în ultimul timp D e r e a g h i n şi B a k a n o v (1958) au arătat deosebirile calitative ce există între cazul în care $\lambda/r \gg 1$, care se poate trata pe baze cinetice-moleculare, urmînd relaţia :

$$\vec{u} = -\frac{15\pi}{16(8+\pi)} v \frac{\lambda}{T} \operatorname{grad} T \qquad \text{(XI.4)}$$

(v este viteza medie moleculară) şi în cazul în care $\lambda/r \gg 1$, care se tratează hidrodinamic, în mod analog curgerii unui mediu continuu.

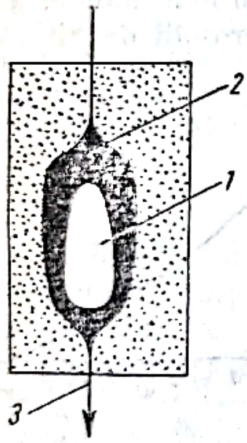


Fig. XI.7. Mişcarea particulelor de aerosol sub acţiunea unui gradient de temperatură prin fenomenul de fotoforeză observată pe un cîmp întunecat (după A. Şeludko):

1 — corp încălzit; *2* — cîmpul întunecat unde particulele se îndepărtează de corpul încălzit; *3* — direcţia mişcării relative a corpului încălzit, faţă de aerosol.

În primul caz, fenomenul se datoreşte unei forţe (presiuni) denumite forţă radiometrică (π); în cel de al doilea caz, forţa (P) se datoreşte fluxului tangenţial la particulă, al cărui gradient de viteză variază invers decît în cazul curgerii simple (fiind maxim pe suprafaţa particulei) conform relaţiei :

$$\vec{u} = -\frac{9\pi K_0}{2K_0 + K} \cdot \frac{r\eta^2 (\operatorname{grad} T)_0}{\rho_0 T} \qquad \text{(XI.5)}$$

în care K_0 şi K sînt conductivităţile termice ale gazului şi particulei, ρ_0 este densitatea şi η — viscozitatea gazului şi $(\operatorname{grad} T)_0$—gradientul de temperatură în gaz.

Relaţia (XI.5) s-a verificat experimental destul de bine (S a x t o n şi R a n ţ, 1952).

Fotoforeza, fenomenul asemănător termoforezei, se datoreşte gradientului intensităţii de iluminare şi coeficientului de absorbţie al luminii de către particule. În cazul aerosolilor formaţi din particule transparente are loc o mişcare inversă a particulelor (spre partea luminată

mai intens) numită *fotoforeză negativă*. Fotoforeza negativă se poate inversa în fotoforeză simplă pozitivă prin colorarea particulelor cu diferiți colòranți (experiențe făcute de Dereaghin în 1950 cu aerosoli de naftalină).

Fotoforeza și termoforeza au loc și în atmosferă la iluminarea mai intensă a norilor și la întîlnirea maselor de aer rece și aer cald.

Pe lîngă explicarea unor fenomene meteorologice (majoritatea meteorilor atmosferici: norii, ceața, negura, praful etc. fiind niște aerospume sau aeroemulsii), aerosolii mai au numeroase aplicații în agricultură, vopsitorie, medicină, tactică militară de uscat și navală, unde aerosolii sînt utilizați repectiv sub formă de diferite pulberi, inhalații, perdele de camuflaj, cețuri, etc. Dintre aerosolii cunoscuți în tehnică sînt cei de : SiO_2, ZnO (care se transformă de obicei într-un aerogel tipic; v. Cap. VIII), C, P_2O_5, H_2SO_4, $TiCl_4$, $SnCl_4$, arsinele etc. Dintre aceștia, numai ZnO, negrul de fum și fumul de tutun (aerosol de cenușă) au, de obicei, un grad de dispersie coloidal, fiind aerosoli propriu-ziși, toți ceilalți avînd un grad de dispersie cuprins între 10^2 pînă la maximum 10^5 (limita domeniului coloidal).

c. **Pastele.** Suspensiile foarte concentrate, denumite în mod curent *paste*, sînt sisteme disperse formate dintr-o pulbere fină și o cantitate mică dintr-un lichid care udă pulberea.

Nu este necesar ca lichidul umectat să fie *adeziv* sau *liant*.

O categorie deosebită de paste o reprezintă *cerurile cristaloide* (necoloide), cum este parafina.

Aceste paste, sau *ceruri păstoase*, sînt asemănătoare gelurilor, denumindu-se uneori și *pseudogeluri*. Spre deosebire însă de geluri, pastele nu sînt coerente și nu-și schimbă volumul prin uscare sau îmbibare.

Pastele se mai clasifică și după gradul de uscare (ca și gelurile) în : *liopaste*, și *xeropaste*. Un loc intermediar între aceste paste îl ocupă pastele *tixotrope*, care în mișcare se comportă ca o *suspensie*, iar în stare de repaus ca o *liopastă*, menținîndu-și forma.

Amestecurile de geluri și paste (de exemplu ozocherită și parafină) formează sisteme mixte denumite *paste-gel* sau *geluri-pastă* și au proprietăți intermediare între cele două sisteme.

Cea mai importantă proprietate a pastelor, care le deosebește de suspensii și amestecurile simple (eterogene), este *plasticitatea*. De aceea, pastele au foarte multe aplicații în tehnică și industrie. Cele mai cunoscute paste sînt pastele de *lianți în construcție* (pasta de var, de ciment etc.), *pastele ceramice* (pasta de argilă,) *pastele cosmetice* (pasta de dinți, de ras etc.) și pastele alimentare (pastele făinoase, pasta de fructe etc.).

Pastele se prepară după diferite rețete care au de scop să confere o anumită fluiditate sau *consistență* produsului rezultat. Astfel, *pasta de ciment normală* se prepară amestecînd 360 g ciment cu o cantitate de apă determinată, în așa fel încît un cilindru metalic (sondă) de 300 g sau, preferabil, un con de aceeași greutate și dimensiuni standardizate să pătrundă pînă la o adîncime anumită în pasta respectivă (B. G. Skramatev).

Pastele de tip pseudogel (cerurile păstoase) se amestecă uneori cu geluri propriu-zise și se supun la diferite tratamente termice spre a li se mări consistența și capacitatea de îmbibare cu dizolvanți (astfel se prepară pasta sau crema de ghete).

Scanned with OKEN Scanner

În industrie, foarte multe produse se transformă în pastă pentru a fi supuse mai uşor diferitelor operaţii de fabricaţie. Astfel sînt pastele de la fabricarea chibriturilor (pasta de gămălie şi pasta de frecat), pastele din industria celulozei şi hîrtiei (pasta mecanică, pasta de paie etc.), pastele din industria alimentară, ceramică etc.

Cele mai importante proprietăţi ale pastelor, de care depind toate comportările şi aplicaţiile lor sînt :

— *caracteristicile particulelor* (masă, formă, dimensiuni, polidispersie);
— *energia de adeziune* (faţă de un lichid sau energia de adeziune proprie);
— *viscozitatea* sau proprietăţile reologice.

Energia de adeziune dată de relaţia (VI.16) şi energia de „autoadeziune" a pastei :

$$E_{s,s} = 2\sigma_s - \sigma_{s,s} \qquad \text{(XI. 6)}$$

se pot măsura sau aprecia experimental prin următoarele patru metode deosebite (Alexander şi Johnson):

— metoda determinării *vitezei* şi *volumului de sedimentare*;
— metoda determinării *numărului de adeziune*;
— metoda determinării directe a *coeficientului de frecare*;
— metoda determinării *căldurii de umectare*.

1. Volumul de sedimentare este volumul final al sedimentului care se depune prin sedimentare gravitaţională dintr-un amestec de pulbere conţinînd o cantitate determinată de dizolvant (de exemplu apă). După formarea stratului de separaţie dintre sediment şi lichidul limpede de deasupra, se poate măsura şi viteza de deplasare a stratului respectiv spre fundul vasului, care reprezintă viteza de sedimentare (v. Cap. II).

Suspensiile instabile în care s-a produs floculareа sau coagularea au viteze şi volume de sedimentare mari, şi invers.

În tabela XI. 2 este dată influenţa concomitentă a apei şi a unui acid gras (acid oleic) asupra volumului de sedimentare al unei suspensii de TiO_2 în benzen.

TABELA XI.2

Volumul de sedimentare al TiO_2 în benzen, în cm^3

Acid oleic / H_2O, %	0	0,001	0,01	0,1	1
0	10,5	0	5,0	5,0	6,8
0,63	20,2	18,5	16,0	12,0	6,9
1,90	21,3	22,0	21,2	20,6	7,4

Din această tabelă reiese, evident, efectul stabilizator al acidului oleic (care se orientează pe suprafaţa particulelor de TiO_2 sub forma de strat monomolecular) şi efectul invers al apei.

2. Numărul de adeziune se măsoară după metoda propusă de A. Buzàgh. numărînd direct particulele unei suspensii care s-au depus pe fundul vasului în care se află suspensia şi particulele care au rămas fixate prin adeziune, după

Scanned with OKEN Scanner

răsturnarea aceluiaşi vas. Măsurînd unghiul de înclinare al vasului la care începe alunecarea sedimentului se poate determina, prin aceeaşi metodă şi *coeficientul de frecare* dintre particule şi suprafaţa respectivă (sticlă sau cuarţ).

Energia de adeziune se micşorează în prezenţa AAS fiind minimă la o valoare a concentraţiei agentului exact egală cu c_{CM} (P a l m e r şi R i d e a l, 1939).

3. Coeficientul de frecare se poate măsura, uneori, direct între particule de dimensiuni suficient de mari. La fel ca şi în cazul precedent, prezenţa unor adaosuri active micşorează coeficientul de frecare într-o proporţie care variază paralel cu gradul de ocupare al suprafeţei θ, prin adsorbţie.

Astfel, ordinea de activitate a unor adaosuri, stabilită la frecarea cristalelor de $NaNO_3$ în nitrobenzen, este (H u t c h i n s o n. 1947): 1-nitrooctadecan, acid stearic, alcool octodecilic, metil-heptadecil-cetonă.

4. Căldura de umectare a pulberilor cu lichide ($-\Delta H_{s,l}$) poate exprima uneori valoarea afinităţii dintre solidul şi lichidul respectiv, cu condiţia ca să se determine la temperaturi cît mai joase, deoarece conform ecuaţiei Gibbs-Helmholz a suprafeţelor (VI.9) energia liberă interfacială nu este riguros independentă de entropie decît la zero absolut.

d. Fenomene de structurare a suspensiilor (noţiuni de reologie). Sistemele disperse capătă, în urma orientării particulelor din care se compun după anumite direcţii, şi o anumită *structură*, mai mult sau mai puţin *ordonată*, caracteristică fiecărui sistem.

Fenomenul de structurare poate avea loc din diferite cauze exterioare sau în mod *spontan* (fig. XI.8) şi se manifestă întotdeauna printr-o abatere a viscozităţii (η) de la legea fundamentală a lui Newton (relaţia I. 4 din Anexă) care se verifică de obicei şi prin alte metode de „analiză structurală".

Deşi structurarea nu se poate verifica întotdeauna direct, în mod independent de viscozitate, se consideră, totuşi, că orice anomalie a viscozităţii unui sistem dispers este un fenomen de structurare. De aceea, toate fenomenele de structurare ale sistemelor disperse fac astăzi obiectul reologiei şi al mecanicii sistemelor disperse.

Principalele sisteme disperse în care au loc fenomene de structurare, studiate în chimia coloizilor şi în reologie sînt: *suspensiile* diluate şi concentrate, *pastele*, *soluţiile de polimeri*, *răşinile* şi *gelurile*.

Principalele efecte de structurare care se produc în aceste sisteme sînt:

— orientarea după o singură dimensiune (formarea stării *nematice*; v. fig. XI.9, *a*);

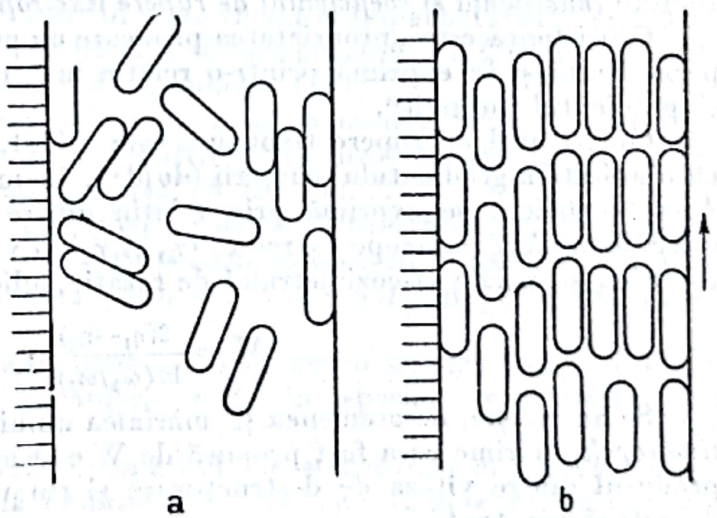


Fig. XI.8. Structurarea spontană a unui sol (*a*) şi structurarea forţată sub acţiunea unei forţe sau a unui gradient de curgere (dv/dx) într-un sistem dispers format din particule cilindrice scurte (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

— orientarea după două dimensiuni (formarea stării *smectice*; v. fig. XI.9, *b*);
— orientarea după *trei dimensiuni* (cristalizarea);
— alipirea particulelor (flocularea);
— *deflocularea*.

Fenomenele mai cunoscute care se produc pe baza efectelor de structurare de mai sus sînt fenomenele de *îmbătrînire* (învechire, maturizare, coacere), *curgere plastică*; *curgere pseudoplastică*; *tixotropia*; *reopexia* şi *dilatanţa*.

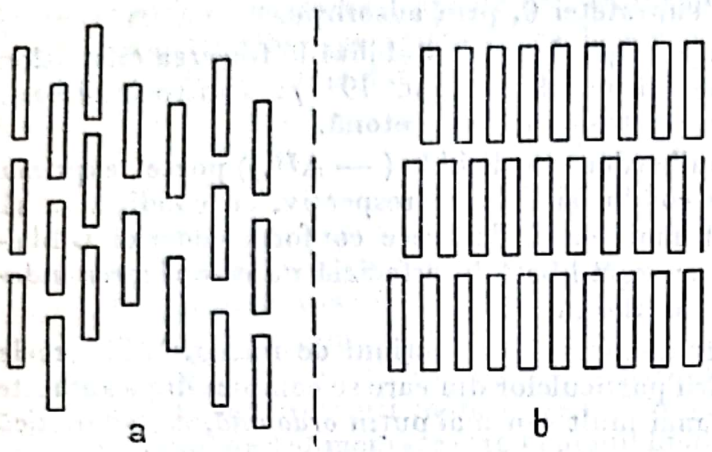


Fig. XI.9. Efecte de structurare:
a — starea nematică a soluţiilor; *b* — starea smectică de structurare.

Toate aceste fenomene se constată experimental prin anomaliile de variaţie a viscozităţii sau a vitezei de curgere cu presiunea (forţa).

Curgerea plastică şi *tixotropia* sînt fenomene de curgere „sub sarcină", care se produc în geluri, paste şi în unele răşini micro sau macromoleculare.

Tixotropia (nume dat de Freundlich fenomenului observat prima dată de Paterfi, în 1927, la suspensiile concentrate de hidroxid feric) este unul dintre cele mai generale şi importante fenomene de structurare coloidală. Fenomenul constă într-o fluidizare sub acţiunea unei solicitări mecanice exterioare şi întărire, reversibilă la încetarea solicitării (v. fig. XI.10, *a*).

Starea fluidă sau rigidă a sistemelor tixotrope se defineşte prin mărimile numite *consistenţă* şi *coeficientul de rupere tixotropă*.

Consistenţa este „proprietatea prin care un material rezistă la o deformare permanentă şi se exprimă printr-o relaţie matematică dintre forţa exterioară şi gradientul curgerii".

Coeficientul de rupere tixotropă este pierderea de forţă/cm² la creşterea cu o unitate a gradientului curgerii (dv/dx), în momentul schimbării tixotrope. Acest coeficient se exprimă prin relaţia dintre viscozităţile corespunzătoare celor două stări tixotrope extreme (η_1 şi η_2) şi vitezele unghiulare corespunzătoare ω_1 şi ω_2 ale viscozimetrului de rotaţie, adică (E. Fischer):

$$M = \frac{2(\eta_1 - \eta_2)}{\ln(\omega_2/\omega_1)^2}. \qquad \text{(XI.7)}$$

Se aminteşte, de asemenea şi mărimea numită *coeficient de timp al ruperii tixotropek*, mărime ce a fost propusă de Weltmann (1943) şi este egală cu produsul dintre viteza de destructurare şi timpul de agitare la un gradient de viteză constant.

Coeficientul K are aceleaşi dimensiuni ca η şi este, după cum s-a verificat şi ulterior, o mărime caracteristică fiecărui sistem tixotrop, fiind totdeauna constant în aceleaşi condiţii.

Scanned with OKEN Scanner

În fenomenul *curgerii pseudoplastice*, viscozitatea crește, de asemenea, la micșorarea acțiunii deformatoare (forței), dar sistemul respectiv rămîne permanent fluid, nu se întărește niciodată și nu posedă o tensiune limită de curgere, de tipul tensiunii limită stabilită de B i n g h a m la curgerea plastică propriu-zisă (fig. XI.10).

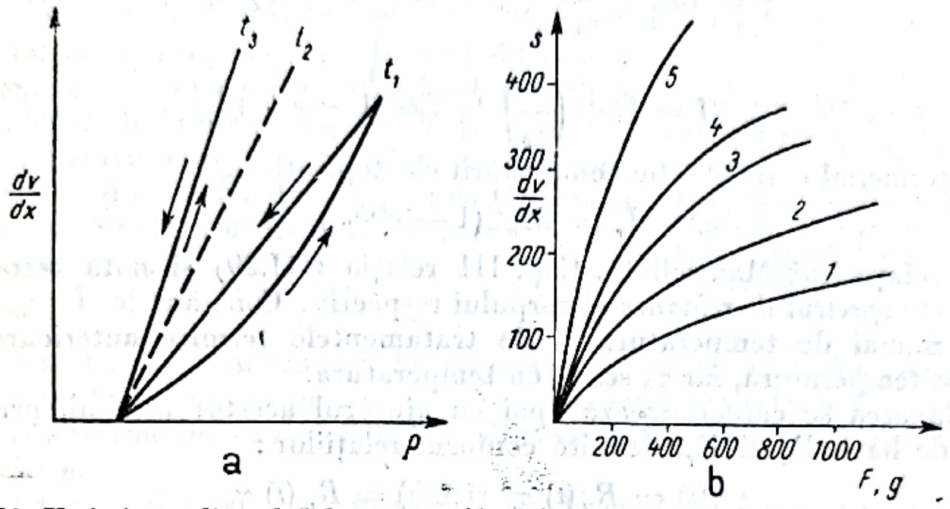


Fig. XI.10. Variația gradientului de curgere (dv/dx) cu presiunea de curgere a unor sisteme tixotrope (*a*) la trei timpuri diferite (t_1, t_2, t_3), și a unor sisteme dilatante (*b*):
1, 2 — soluție de amidon în etilen-glicol de concentrații diferite; *3* — $BaSO_4$; *4* — lignosulfonat de sodiu; *5* — FeO · OH

Fenomenele de *dilatanță* și *reopexie* sînt fenomene inverse tixotropiei, constînd într-o creștere a viscozității și întărire sub acțiunea deformatoare (gradientul curgerii).

Dilatanța, nume introdus prima dată de R e y n o l d s în 1885, este însoțită și de o mărire a volumului, concomitentă cu întărirea, datorită deosebirii dintre împachetarea particulelor în stare rigidă și împachetarea „deschisă" din timpul curgerii (în primul caz particulele ocupă circa 74% din volumul total al sistemului, iar în cel de-al doilea, numai 34%).

F r e u n d l i c h a explicat dilatanța prin comasarea unor particule în drumul celorlalte particule care curg și pătrunderea dizolvantului în cavitățile formate, ducînd la „solidificarea aparentă" a sistemului.

Suspensiile dilatante, cum sînt suspensiile de bitum filerizat, bentonită, argilă, FeO. OH sînt, de obicei, și tixotrope. Dilatanța solilor anorganici scade prin îmbătrînire, în timp ce dilatanța solilor organici (cum sînt pastele de amidon) crește.

Alți factori importanți care influențează fenomenele de structurare, deosebiți de *timpul* și *acțiunile mecanice*, sînt, în special, *concentrația* și *temperatura*.

Din punct de vedere mecanic, fenomenele de structurare ale tuturor corpurilor se definesc prin variațiile deformării de forfecare (alunecare) cu timpul și prin tensiunea de forfecare. Sistemele coloide de mai sus, în care au loc fenomenele de structurare, ocupă o poziție intermediară între corpurile *solide ideale* (solidul elastic) și *lichidele newtoniene*, denumindu-se cu un termen general sisteme *viscoelastice* sau *elastoplastice* (fig. XI.11).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a defini matematic corpurile viscoelastice, sau elastoplastice, deformarea totală γ se descompune în trei termeni diferiţi, corespunzători fiecăruia dintre cele trei tipuri de corpuri de mai sus, fiecare termen reprezentînd legea mecanică fundamentală a corpului respectiv (legea Hooke, Newton şi Maxwell), adică :

$$\gamma = I_0\sigma_0 + \frac{1}{\eta_0}\sigma_0 t + \alpha\ (1 - e^{-t/\tau}\ /v)\ \sigma_0$$

sau

$$I = I_0 + \left(\frac{t}{\eta_0}\right) + \Sigma\alpha_k\,(1 - e^{-t/\tau})$$

în care termenul caracteristic comportării elastoplastice :

$$I_r = \Sigma\alpha_k\ (1 - e^{-t/\tau_k}) \qquad \text{(XI.8)}$$

dat de relaţia lui Maxwell [v. Cap. III relaţia (III.29) şi nota respectivă], se numeşte *spectrul de relaxare* al corpului respectiv. Constantele I_0, η_0, α_k şi τ_k depind numai de temperatură şi de tratamentele termice anterioare; $1/\eta_0$ creşte cu temperatura, iar τ_k scade cu temperatura.

Relaxarea se caracterizează apoi cu ajutorul acestor mărimi, prin două funcţii de bază R_σ şi R_γ, definite conform relaţiilor :

$$\gamma(t) = R_\gamma(t)\,\sigma_0 \text{ şi } \sigma(t) = R_\sigma(t)\,\gamma_0$$

(în care γ este deformarea, iar σ tensiunea).

Pe baza funcţiilor R şi a spectrului de relaxare I_r este definită complet orice comportare mecanică a unui corp.

Forma funcţiei R depinde de felul solicitării, cunoscînd că există trei tipuri deosebite de solicitări, care dau spectre de relaxare şi funcţii de bază diferite :

— solicitări *instantanee*;

— solicitări *continue* (proporţionale cu timpul);

— solicitări *periodice* (sinusoidale),

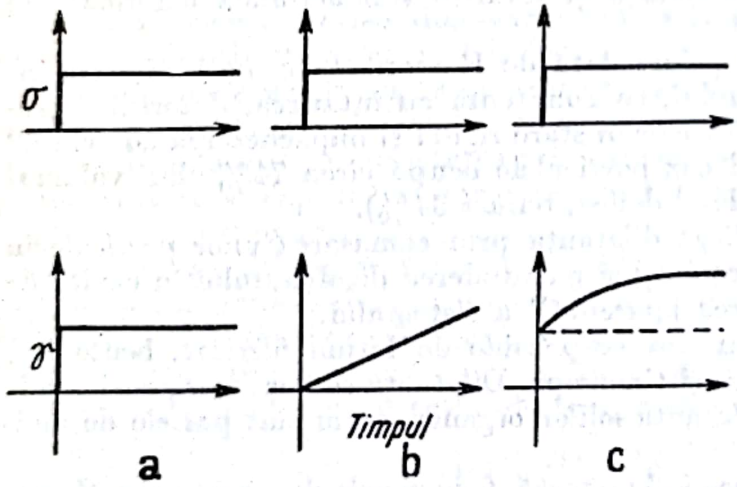


Fig. XI.11. Variaţia tensiunii de forfecare σ şi a unghiului de forfecare γ, cu timpul, în cele trei tipuri principale de corpuri :
a — elastice; *b* — viscoase; *c* — visco-elastice.

Teoretic sînt posibile în total 30 de relaţii diferite, dintre care numai 17 sînt utile din punct de vedere mecanic. Patru dintre aceste tipuri de comportări se pot rezolva mai simplu cu ajutorul funcţiilor R complexe, corespunzătoare.

În practică este util, de asemenea, să se dea şi o interpretare calitativă fiecărui tip de comportare mecanică. Interpretarea calitativă a diferitelor tipuri de comportări mecanice se face cu ajutorul „modelelor“ mecanice sau electrice, alcătuite prin cuplarea a trei modele elementare : modelul *legii lui Hooke* (arc spiral), modelul *legii lui Newton* (corp

de pompă) şi modelul plastic *St. Venant* (patina lunecătoare sau modelul electric format dintr-o capacitate, rezistenţă şi inductanţă).

Astfel, modelul lichidului al lui Maxwell, a cărui relaţie mai simplă s-a dat în Cap. III (relaţia III.29), se reprezintă ca în fig. XI.12, fiind format prin cuplarea în serie a primelor două modele elementare de mai sus (H şi N).

Deosebit de această „teorie analitică" a elasticităţii şi plasticităţii suspensiilor, problemele de elasticitate şi plasticitate se mai pot rezolva şi pe baza aşa-numitei *teorii integrale*, cu ajutorul diferitelor ecuaţii empirice, după exemplul primei ecuaţii a forţei, stabilită de N u t t i n g în 1921.

Fig. XI.12. Modelul lichidului Maxwellian, care urmează relaţia (III.29) (model Hooke-Newton legat în serie).

Astfel pentru curgerea plastică a lichidelor nenewtoniene, d e W a e d e a propus (1925), în locul legii lui Newton, următoarea relaţie :

$$\frac{dv}{dx} = D = \frac{1}{\eta^*}\tau_m^n \qquad \text{(XI.9)}$$

unde τ_m este tensiunea mecanică de curgere şi η^* — un coeficient de frecare special, care a fost denumit mai tîrziu *viscozitate structurală* (Wo. O s t w a l d, 1929), spre a se ţine seama că η^* nu are dimensiunile unui coeficient de frecare propriu-zis η.

Relaţia de mai sus a fost extinsă apoi şi la celelalte fenomene de structurare, sub forma mai generală, analogă ecuaţiei clasice a lui Bingham (H e r s c h e l şi B u l k e n, 1926) :

$$D = \frac{1}{\eta^*}(\tau_m - \tau_s)^n \qquad \text{(XI.10)}$$

unde τ_s este tensiunea statică limită de deformare (engl. „Yeld value") şi η^* are aceeaşi semnificaţie ca mai sus.

Studiul experimental al fenomenelor de structurare se face prin metode *reometrice* şi *elastometrice*.

Reometrele sînt aparate de laborator pentru măsurarea caracteristicilor reologice ale sistemelor disperse, bazate pe aceleaşi principii ca şi viscozimetrele (v. Cap. III), fiind ca şi acestea de trei tipuri diferite : reometre *capilare*, reometre de *rotaţie* şi reometre cu *bilă* (fig. XI.13, *a*, *b* şi *c*).

Deosebit de acestea se mai construiesc pentru măsurări reologiee şi alte aparate speciale, cum sînt : *reometrele de compresiune*, *penetrometrele*, *gelatometrele* şi *farinograful*, *tixotrometrele*, *consistometrele*, *cuasiviscozimetrul*, *reoviscozimetrul* etc.

Cele mai cunoscute şi mai precise reometre sînt reometrele de rotaţie de tip Störmer sau Couette.

Un reometru de rotaţie modificat, mai nou, este reometrul cu emisfere Ungar (v. fig. XI.13, *a*).

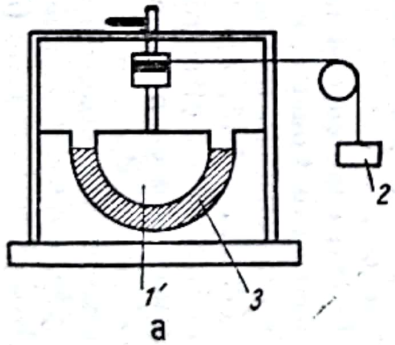
Cuasiviscozimetrul şi reoviscozimetrul permit determinarea viscozităţilor pînă la un ordin de mărime de $10^5 - 10^6$ P; consistometrul atinge cele mai mari valori (10^{12}P).

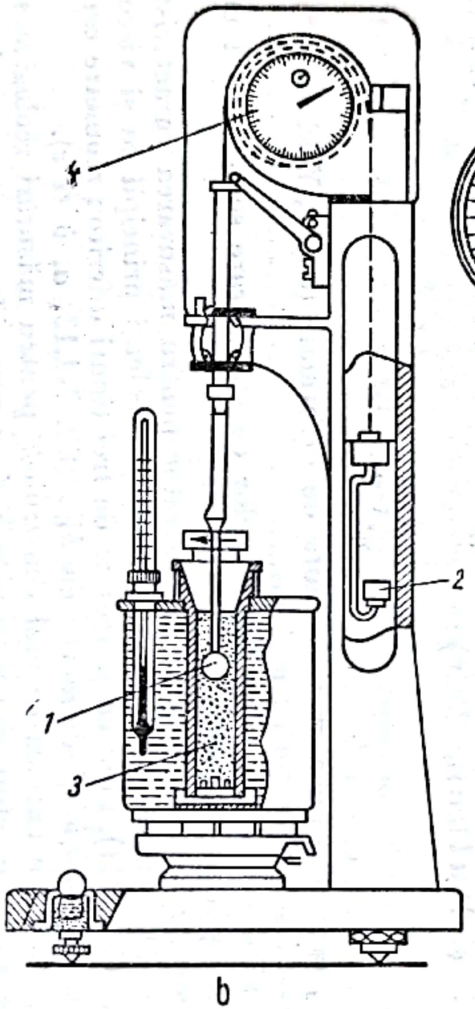
Dintre elastometre, care măsoară caracteristicile elastoplastice ale corpurilor rigide, cum sînt gelurile şi răşinile, aparatele cele mai noi şi mai precise sînt cele de fotoelasticitate (fotoelastometre) bazate pe determinarea variaţiilor

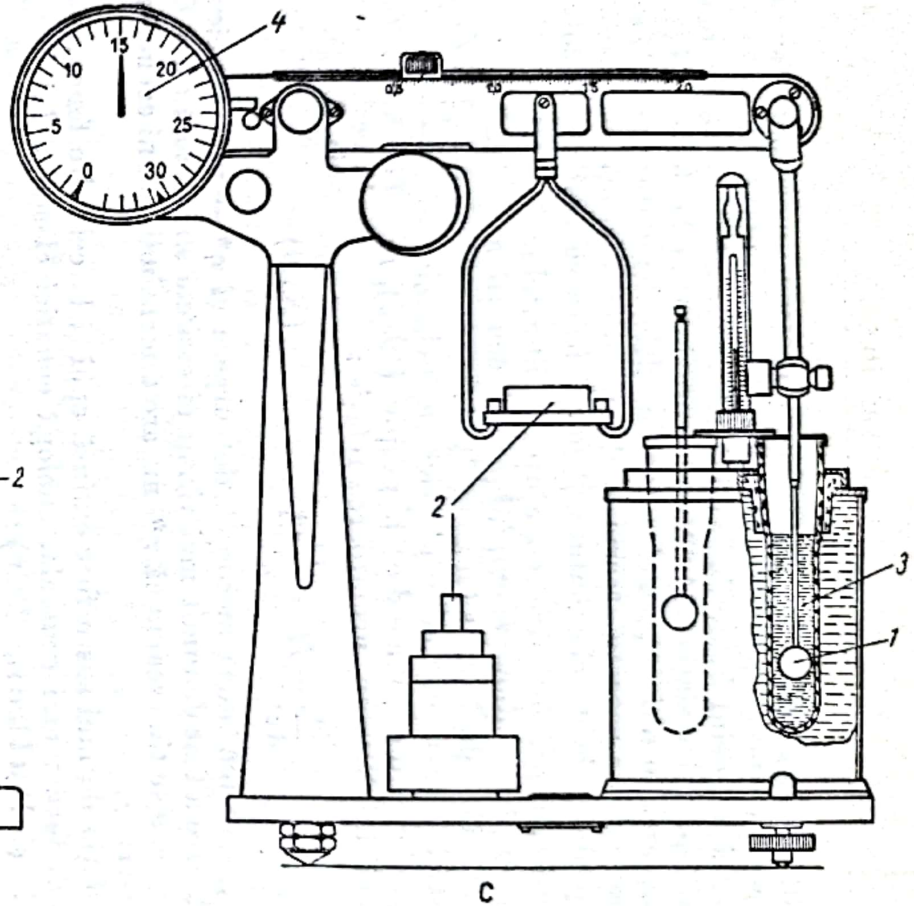
Scanned with OKEN Scanner

Fig. XI.13. Diferite tipuri de reometre :

a — reometrul Ungar; *b* — consistometrul Höpler; *c* — reoviscozimetru. *1* — bilă; *1'* — corp rotitor emisferic; *2* — greutăți; *3* — lichidul de studiat; *4* — indicator micrometric (ceas).







Scanned with OKEN Scanner

lungimii unei unde staţionare transversale, care se produce în corpul studiat (transparent) cu ajutorul unei lame vibratoare de sticlă spre a deveni birefringent (v. fig XI.24).

Modulul de forfecare G al unui corp de densitate ρ este dat prin aceeaşi metodă de relaţia :

$$\nu\lambda = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \qquad \text{(XI.11)}$$

în care ν este frecvenţa oscilatorului şi λ — lungimea undei staţionare măsurate la un microscop adaptat la fotoelastometru.

Efectele structurării sistemelor disperse se mai pot determina şi prin alte metode cu totul diferite, dintre care unele au fost amintite şi în capitolele precedente, cum sînt metodele optice, electronice, roentgenografice etc.

Importanţa considerabilă pe care o au fenomenele de structurare în studiul sistemelor disperse şi al tuturor materialelor moderne reiese şi din numărul mare de aparate şi metode care s-au realizat pînă acum în acest scop.

§ 3. EMULSII ŞI SPUME

a. **Emulsiile.** Emulsiile sînt amestecuri eterogene, stabile, de lichide nepolare (uleiuri) cu lichide polare, nemiscibile, total sau în parte, cu un grad de dispersie cuprins între $5 \cdot 10^3$ şi 10^5.

Emulsiile formează împreună cu suspensiile clasa cea mai importantă de *pseudocoloizi*. Se denumesc adeseori, sub acelaşi nume, şi alte sisteme disperse, cu totul diferite (suspensiile, spumele, aerosolii etc.), dar fireşte, în mod eronat.

Se deosebesc două clase principale de emulsii : emulsiile de tipul *apă în ulei* (A—U) sau emulsiile indirecte şi emulsiile tip *ulei în apă* (U—A) sau emulsiile directe, fiecare cu o structură micelară diferită.

Emulsiile pot fi, ca şi suspensiile, diluate sau concentrate cînd conţin agenţi de stabilizare speciali, emulgatori, avînd, de asemenea, o structură cu totul deosebită. Un exemplu de emulsii concentrate sînt aşa-numitele *creme*.

Prepararea emulsiilor. Emulsiile se prepară prin dispersare mecanică, electrică sau prin ultrasunete. Aparatele industriale de dispersare mecanică a emulsiilor, numite emulgatoare sau omogenizatoare, sînt asemănătoare morilor coloidale (fig. XI.14, *a*).

În omogenizatoare, particulele mai mari ale emulsiilor brute polidisperse, se rup provocînd o curgere turbulentă puternică în apropierea lor (fig. XI.14, *b*).

Această metodă, denumită uneori şi metoda *ruperii peliculelor* (H a t s c h e k, 1911; E. R i c h a r d s o n, 1950), se bazează pe ruperea vinelor sau peliculelor de lichid în picături cu o suprafaţă specifică mai mică, atunci cînd lungimea cilindrului (peliculei) a depăşit un anumit raport critic faţă de grosimea (diametrul) cilindrului (P. A. R e h b i n d e r, 1946).

Emulsiile nefiind stabile, fără adaosuri, decît la concentraţii mici (cum sînt emulsiile uleiului de turbine sau de pompe, în condensatul respectiv), se prepară întotdeauna în prezenţa adaosurilor de stabilizatori speciali, numiţi *emulgatori*. Se deosebesc trei tipuri de emulgatori : *coloidali*, *tensioactivi* şi *solizi* (pulberi). Fiecare dintre aceştia pot fi, la rîndul lor, *liofili*, servind la prepararea emulsiilor de tip U—A, şi *lipofili*, servind la prepararea emulsiilor A—U.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de emulgatori:

— emulgatori liofili: săpunurile alcaline, proteinele, cleiurile, saponina, polihidroxi-etilen-alcoolii, eterii, bentonitul, oxizii metalici coloidali (Al_2O_3), carbonatul de calciu sau de magneziu etc.

— emulgatori lipofili: săpunurile de aluminiu, de magneziu, şi de calciu, acetil-celuloza, lanolina, mono- şi diesterii glicerinei şi glicolului, uleiurile vegetale oxidate (exemplu „Schou Oil"), negrul de fum, grafitul etc.

Acţiunea emulgatorilor solizi se bazează pe un mecanism deosebit. Aceşti emulgatori, aplicaţi prima dată de S. Pickering (din care cauză emulsiile respective se denumesc uneori în tehnică şi emulsii Pickering), aderă, cînd sînt fin divizaţi, pe picăturile emulsiilor micşorînd suprafaţa lor efectivă după capacitatea de udare. Pentru ca o pulbere să poată fi emulgator, unghiul de racord ulei-pulbere trebuie să aibă o valoare intermediară cuprinsă între 0 şi 90° sau între 90 şi 180°. Aceasta pentru ca mediul emulsiei să nu se etaleze pe suprafaţa pulberii. Tipul emulsiei rezultate cu emulgatori solizi depinde de valoarea mai mică sau mai mare de $\pi/2$ a unghiului de mai sus şi mecanismul formării emulsiei respective rezultă din schema reprezentată în fig. XI.15.

Proprietăţile chimice coloidale ale emulsiilor. Cea mai importantă proprietate chimico-coloidală a emulsiilor, ca şi a celorlalte dispersii eterogene, este stabilitatea. Majoritatea emulsiilor sînt sisteme stabile termodinamic şi pot atinge concentraţii foarte mari, pînă la 90% şi chiar mai mult.

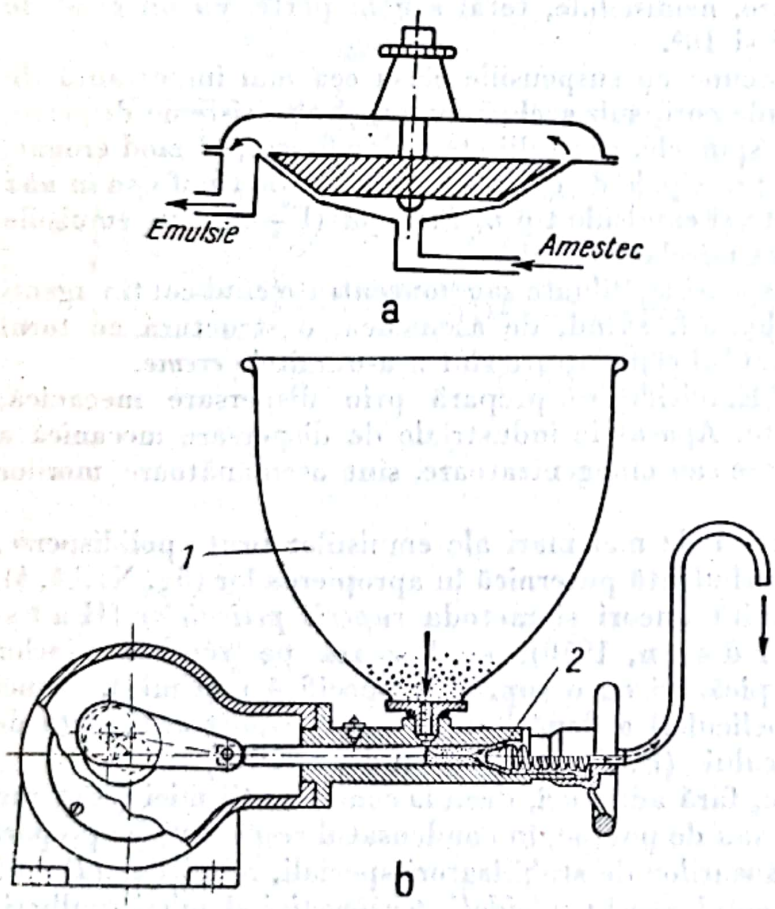


Fig. XI.14. Moară Premier pentru prepararea emulsiilor (*a*) şi omogenizator (*b*):
1 — vas de amestec; *2* — con pentru reglarea presiunii de omogenizare.

Emulsiile cu concentraţia de 90—99%, indicate de S. Pickering (1907) drept emulsii foarte concentrate, au o strcutură diferită fiind constituite dintr-o fază continuă de ulei şi cristalite de săpun hidratate (Lawrence, 1937). În stabilizarea emulsiilor joacă rol toţi factorii arătaţi la § 1. Totuşi, importanţa diferiţilor factori stabilizatori depinde de natura stabilizatorului, fiind deosebită de la o emulsie la alta. Se pot deosebi patru cazuri principale de stabilitate a emulsiilor după natura barierei de potenţial a stabilizării (Alexander şi Johnnson, 1951).

1. *Cazul emulsiilor directe stabilizate cu săpunuri.* Stratul stabilizator al acestor

emulsii este un film monomolecular de săpun, a cărui barieră de potenţial principală este asigurată de reducerea foarte mare a energiei superficiale.

2. *Cazul emulsiilor stabilizate cu pulberi solide (Pickering).* Stabilizarea este conferită de bariera mecanică ce o opune stratul solid (v. fig. XI. 15) şi dispariţia unei părţi importante din suprafaţa de separaţie a componentelor principale ale emulsiei.

3. *Cazul emulsiilor directe stabilizate cu substanţe proteice.* Proteinele formează filme multiple pe suprafaţa particulelor emulsiei, depăşind deseori grosimea de 1 μ. Şi la aceste emulsii, bariera mecanică este cea mai importantă în asigurarea stabilităţii.

4. *Cazul emulsiilor indirecte, stabilizate cu săpunuri insolubile.* Deoarece emulgatorul este, de obicei, insolubil în ambele faze ale emulsiei şi filmele sărurilor de calciu, magneziu etc. ale acizilor graşi sînt foarte instabile, stabilitatea se datoreşte şi, în acest caz, mai ales factorului mecanic al stratului interfacial solid.

În fig. XI. 16 este reprezentată eficacitatea foarte mare ce o are stabilizarea mecanică cu pulberi (curba III), care deşi formează emulsii mai grosiere (cu o suprafaţă specifică mai mică) pot stabiliza emulsiile chiar şi un timp nedefinit (stabilitate termodinamică absolută).

Alte proprietăţi chimice-coloidale specifice emulsiilor sînt: *inversarea*, *coalescenţa*, *ecremarea* şi *dezemulsionarea* (spargerea).

— Inversarea emulsiilor este fenomenul de transformare a emulsiilor directe în emulsii indirecte, şi invers, prin acţiunea stabilzatorilor sau a concentra-

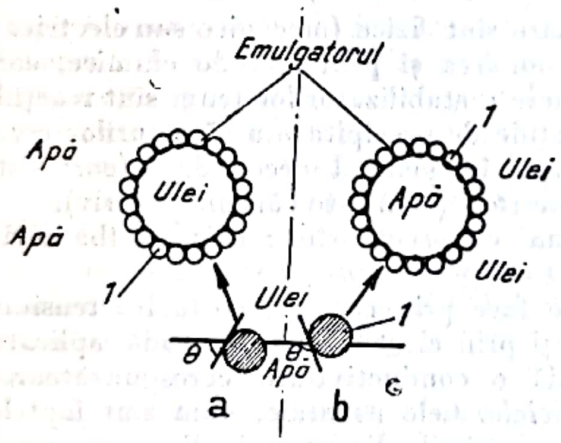


Fig. XI.15. Formarea stratului stabilizator al emulsiilor cu emulgatori solizi:
1 — emulgatorul solid; în *a* şi *b*, cele două valori principale ale unghiului θ.

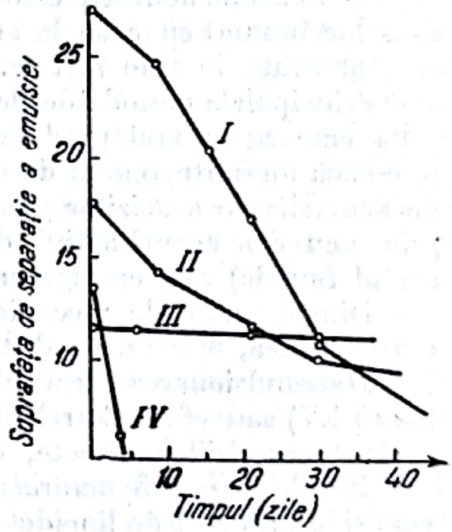


Fig. XI.16. Variaţia suprafeţei specifice cu timpul (viteza de îmbătrînire) a celor patru cazuri de emulsii stabilizate (după Alexander şi Johnson):
I — cu stearat de Na; *II* — cu gelatină; *III* — cu alumină tehnică (inertă); *IV* — cu stearat de Na + 3% $CaCl_2$.

ţiei (cum este exemplul de mai sus al emulsiilor U—A verificate de Lawrence). Dacă la o emulsie stabilizată cu oleat de sodiu se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie diluată de $CaCl_2$, oleatul de calciu format „in situ" inversează emulsia

transformînd-o într-o emulsie A—U stabilizată de săpunul respectiv. Deşi mecanismul inversării nu a fost încă bine lămurit, se ştie că inversarea este un fenomen lent care trece prin mai multe faze (fig. XI. 17).

Fenomenul se constată în laborator prin metodele curente de stabilire a tipului emulsiilor.

— Coalescenţa este fenomenul de contopire a particulelor mai mici ale emulsiilor şi transformarea lor în particule mai mari, tot sferice. Coalescenţa este fenomenul analog coagulării şi urmează în general aceleaşi reguli depinzînd firește în primul rînd de stabilitatea emulsiilor.

Fig. XI.17. Fazele inversării unei emulsii, după W. Clayton (1924).

— Ecremarea este, de asemenea, un fenomen de transformare a emulsiilor, analog coacervării solilor liofili (v. Cap. VII), constînd din separarea unei emulsii foarte concentrate — „cremă" — care se adună deasupra emulsiei diluate rămase. Ea se produce în condiţii analoge dezemulsionării, dar nu trebuie confundată cu dezemulsionarea propriu-zisă, prin care emulsiile se descompun complet, transformîndu-se în sisteme macro-eterogene. De multe ori ecremarea se produce intenţionat, cum este cazul ecremării laptelui (smîntînire), a latexului de cauciuc etc. Prin ecremarea latexului de cauciuc, care se realizează adăugînd diferite răşini (gumă arabică, gumă tragant, acetil-celuloză etc.) se măreşte concentraţia latexului natural (30%) pînă la dublu.

— Dezemulsionarea este procesul de desfacere al emulsiilor, care poate avea loc în mod spontan la emulsiile instabile sau prin schimbarea condiţiilor de stabilitate la cele stabile.

Principalele metode de dezemulsionare sînt fizice (mecanice sau electrice). De asemenea se mai produce dezemulsionarea şi prin metode chimice, care provoacă anumite reacţii de descompunere a stabilizatorilor (cum sînt reacţiile de neutralizare a acizilor graşi sau reacţiile de precipitare a săpunurilor etc.), prin anumiţi agenţi activi de suprafaţă, în general necoloidali (cum este acidul butiric) sau emulgatori solizi, *invertori* (cum este cărbunele activ).

Dintre metodele mecanice, cele mai cunoscute sînt : agitarea (baterea), centrifugarea, filtrarea şi distilarea.

Dezemulsionarea electrică se poate face prin curenţi de înaltă tensiune ($\approx$10 kV) sau efect Cotrell în soluţie, şi prin electroforeză (metodă aplicată, evident, emulsiilor directe, care posedă o conductivitate corespunzătoare).

Emulsiile pot fi *naturale* sau *artificiale*. Cele naturale, cum sînt laptele, emulsiile (diluate) de lipoide din sînge, grăsimile din sucurile digestive, emulsiile vegetale cum este latexul de cauciuc şi din alte plante, au un rol foarte important în fenomenele biologice, uşurînd transportul, asimilaţia, rezistenţa sau stabilitatea produselor de metabolism ale vieţuitoarelor.

Laptele este o emulsie liofobă de *grăsimi* şi liofilă de *albumină* şi *cazeină*, cazeina fiind stabilizată (emulsionată) prin albuminele respective.

Grăsimile din lapte se separă fie prin ecremare fie prin centrifugare sau agitare (batere).

Cazeina se separă sub formă de *gel* prin acidulare sau prin fermenţi care denaturează proteinele stabilizatoare. Într-un mod analog se coagulează şi

cauciucul natural din latex, unde este stabilizat tot cu diferite substanţe proteice. Prin acidulare sau fermenţi, proteinele stabilizatoare (emulgatoare) ale cauciucului se denaturează la fel ca şi în cazul laptelui, permiţînd separarea gelului de cauciuc.

Emulsiile se folosesc pe scară largă în industrie la fabricarea produselor alimentare (exemplu margarina), în industria textilă, a pielăriei, cosmetică, farmaceutică etc., la efectuarea reacţiilor chimice simple şi mai ales a reacţiilor de polimerizare, polimerizarea în emulsie fiind una dintre metodele principale de obţinere a polimerilor.

Polimerizarea în emulsie are avantajul că decurge rapid, formează macromolecule mari dintr-un singur monomer sau din mai mulţi monomeri, care se emulsionează în prealabil, de obicei în apă şi în prezenţă de emulgatori.

Analiza emulsiilor, din punct de vedere coloidal, se efectuează prin metodele de analiză dispersă descrise în Cap. II pentru toate sistemele coloide. Stabilirea tipului de emulsii (faza continuă) şi a procesului de inversare a emulsiilor se poate efectua în laborator prin patru metode principale: 1) prin măsurarea conductivităţii electrice (emulsiile U—A avînd o conductibilitate foarte mare în comparaţie cu emulsiile indirecte); 2) cu ajutorul coloranţilor selectivi, cum este Sudan III (procedeu analog metodelor bacteriologice) etc.; 3) microscopic, urmărind coalescenţa cu uleiuri sau apă; 4) reologic, prin măsurarea viscozităţii (care la o fază continuă de ulei este mult mai mare).

b. **Spumele.** Spumele sînt sisteme disperse gaz-lichid sau lichide dispersate laminar în gaze. Spumele, deşi sînt formate din particule relativ mari ($> 0{,}2\,\mu$) în raport cu particulele coloide posedă, datorită stabilităţii lor, numeroase proprietăţi coloidale şi aplicaţii, ca şi ceilalţi pseudocoloizi.

În perioada iniţială a formării lor, toate spumele sînt sisteme *corpusculare* formate din bule de gaz sferice, dispersate în masa mediului lichid respectiv. După formare, spumele iau treptat forma mai stabilă de pelicule sau lamele, devenind sisteme *bidimensionale* (laminare) lichid-gaz. Această spumă diferită se numeşte *spumă statică* sau *poliedrică*. Spuma statică poate fi la rîndul ei *umedă*, cum sînt totdeauna spumele imediat după formare, sau *uscată*, formă sub care este un sistem rigid sau un *gel bidimensional* (L i p a t o v).

Conţinutul de apă (dizolvant) al spumei uscate scade prin scurgere, sub 10% din volumul spumei.

Spuma corpusculară (sferică), în care se barbotează continuu un gaz (aer, azot), astfel încît bulele noi să le înlocuiască treptat pe cele sparte, se numeşte *spumă dinamică* — o categorie specială şi importantă de spume (B i k e r m a n 1938).

Spumele, după starea de agregare, se clasifică în *spume lichide*, care sînt spumele propriu-zise, şi spume *solide* sau *bureţi solizi*. Spumele solide rezultă, de obicei, prin solidificarea mediului de dispersie al unor spume lichide. Ele fac parte din categoria sistemelor capilare coerente sau a *spumelor spongioase* (Wo. O s t w a l d) şi au un domeniu de aplicare diferit. Spumele solide sînt cunoscute îndeosebi ca materiale de construcţie şi materiale termo- şi fono-izolante.

Prepararea spumelor. Cele mai cunoscute metode de preparare a spumelor, aplicate şi industrial, sînt metodele de dispersare mecanică (agitare, barbotare, frecare etc.) şi metodele de condensare, bazate pe micşorarea solubilităţii gazelor dizolvate în prealabil. O metodă de condensare specifică spumelor, care se foloseşte şi la prepararea industrială a spumelor solide, este metoda

adaosurilor barbotante. Ca barbotanţi se folosesc, în special, carbonaţii alcalini, pulberile metalice (de exemplu aluminiu), diazo-derivaţi organici (exemplu esterul diazo-acetic, azo-izobutironitrilul, cunoscut sub denumirea comercială de „Porofor N" etc.) şi izocianaţi. Prin adăugarea unui acid şi prin încălzire (140—160°C), barbotanţii degajează bioxid de carbon, hidrogen, azot sau alte gaze care conferă amestecului respectiv structura spumei. Condensarea cu barbotanţi se mai poate face şi prin răcire (20—60°C) micşorîndu-se solubilitatea gazelor dizolvate şi înlesnind trecerea lor în spumă. O metodă care se pretează numai la prepararea spumelor sau bureţilor solizi constă în adăugarea unei sări solubile într-un liant (NaCl, Na_2SO_4) şi dizolvarea ei ulterioară (metodă aplicată îndeosebi la fabricarea diafragmelor de ciment, pentru electroliză).

Întrucît spumele nu pot fi obţinute niciodată din lichide pure (regula lui Quincke, 1888) este evident că substanţele aflate în soluţie, la spumare vor intra şi în alcătuirea spumei.

Astfel de substanţe sînt, de obicei, substanţele tensioactive micromoleculare sau coloidale, cum şi alte substanţe speciale, numite în general agenţi de spumare sau *spumanţi.*

Spumanţii joacă un rol dublu în procesul de spumare : 1) înlesnesc formarea spumei, în general, prin micşorarea tensiunii superficiale a dizolvantului şi mărirea capacităţii de udare (faţă de gaze) şi 2) intră în alcătuirea membranelor protectoare ale spumei, stabilizînd-o. Ambele acţiuni se bazează pe fenomenul adsorbţiei din soluţie. Stratul de adsorbţie al spumei este, de obicei, un strat compact bimolecular de molecule amfifile (v. fig. VI.36, *a*) care se dispun apoi cap la cap după formarea spumei laminare (fig. XI.18). Substanţele amfifile respective se numesc, în acest caz, şi substanţe *liobipolare.* Cele mai cunoscute substanţe liobipolare sînt săpunurile alcaline. Dintre agenţii de spumare *micromoleculari* fac parte : alcoolii, aminele, acizii, fenolii, saponinele, coloranţii etc., iar dintre cei *macromoleculari*, proteinele, metil-celuloza, alcoolul polivinilic etc. Ca *agenţi de spumare solizi* pot fi folosite toate pulberile utilizate şi ca emulgatori, săpunurile greu solubile, negrul de fum etc.

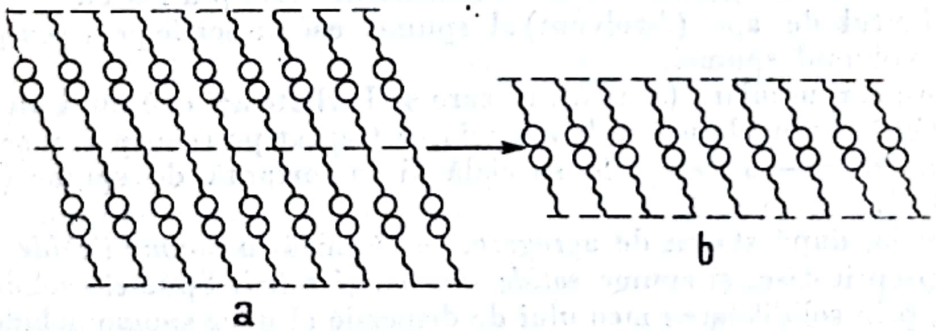


Fig. XI.18. Stratul polimolecular, compact, al spumei, în prima fază a formării sale (*a*) Stratul bimolecular al spumei laminare (peliculele de spumă) în faza finală (*b*).

Stabilitatea şi structura spumelor. Deşi nu s-a propus pînă acum o teorie unitară a tuturor categoriilor de spumă, spumele s-au studiat foarte mult din punct de vedere teoretic, avînd numeroase şi importante aplicaţii.

În cazul spumelor corpusculare, lichide, se aplică teoriile generale cinetice-termodinamice ale stabilităţii solilor şi acele ale straturilor sferice, cum şi ecu-

Scanned with OKEN Scanner

ațiile : Laplace, Kelvin, Thomson (v. Cap. VI.). Spuma corpusculară care nu a atins încă raza critică (r_c, v. Cap. VIII) se descompune spontan, peste această valoare bulele de gaz se contopesc şi spuma *creşte* transformîndu-se treptat în spumă *concentrată* sau statică (poliedrică).

Spuma dinamică se caracterizează printr-o mărime denumită *unitate de spumare*, notată cu Σ (B i k e r m a n n, 1938). Unitatea de spumare este timpul mediu de menținere a unei unități de volum dintr-un gaz dat sub formă de spumă şi se măsoară prin limita raportului $V_{sp}t/V_g$ dintre volumul spumei V_{sp} şi volumul gazului V_g înmulțit cu timpul t, atunci cînd înălțimea h a lichidului de deasupra bulei de gaz creşte nelimitat :

$$\Sigma = \lim_{h\to\infty} \frac{V_{sp}t}{V_g} \qquad \text{(XI.12)}$$

Acest raport, denumit şi *viața medie a unei bule de spumă*, este practic independent de timpul în care s-a barbotat volumul gazului, independent de presiunea de trecere a acestuia, cum şi de dimensiunile dispozitivului de barbotare. Această mărime, caracteristică spumei dinamice, este reproductibilă şi se exprimă prin relația :

$$\frac{V_{sp}t}{V_g} = \frac{H}{u} \qquad \text{(XI.13)}$$

dintre viața medie, înălțimea spumei (H) şi viteza liniară de trecere a gazului u.

Spumele *statice* se definesc prin timpul mediu de menținere în spumă L_e a unei unități de volum din lichidul respectiv V, luat în locul volumului de gaz al spumei dinamice :

$$L_e = \frac{1}{V_0}\int_0^{V_0} t\, dV = \frac{1}{k} \qquad \text{(XI.14)}$$

unde L_e se mai numeşte şi *unitatea de spumare*.

O altă mărime propusă pentru caracterizarea spumelor este timpul de menținere sau *viața* unei singure bule desprinse de pe suprafața soluției respective care s-a denumit în şcoala sovietică *spumă elementară*.

Pe baza studiului spumei elementare, R e h b i n d e r şi T r a p e z n i k o v au demonstrat că optimul stabilității spumelor stabilizate cu diferiți spumanți nu are loc la cea mai mare densitate superficială a stabilizatorului (cum s-a cinsiderat multă vreme în chimia coloizilor), ci la o densitate mai mică, determinată (de ex., pentru spumele stabilizate cu acid oleic densitatea optimă superficială este de 47Å^2, în timp ce densitatea maximă superficială a aceleiaşi substanțe este de 30Å^2). Aceasta dovedeşte că moleculele stabilizatorului îşi rezervă o anumită mobilitate superficială prin care ele reacționează spontan la solicitările mecanice exterioare („factorul cinetic molecular al stabilității").

Metoda spumei elementare prezintă dezavantajul că neglijează acțiunea peliculelor de lichid (dizolvant) intermediare, antrenate între bulele spumei. În ultimul timp metoda s-a completat şi în acest sens.

Spumele concentrate şi spumele statice posedă o structură deosebită, la care se ajunge prin aplicarea *legilor lui Plateau* :

1) pe o muchie lichidă nu se pot întîlni mai mult de trei pelicule, care formează între ele unghiuri egale (120°); 2) într-un punct din interiorul spumei se pot întîlni numai patru muchii sub unghiuri, de asemenea, egale (109° 47').

Scanned with OKEN Scanner

Structura cea mai stabilă a acestor spume este structura poliedrică, în special de dodecaedre romboidale (fig. XI. 19) asemănătoare structurii pe care o capătă, uneori, şi emulsiile foarte concentrate.

În cazul spumei concentrate, viscozitatea şi potenţialul superficial au un rol mai mic în stabilizare, decît ceilalţi factori.

Spumele prezintă aceeaşi importanţă şi domenii de aplicare ca şi emulsiile. Numeroase medii biologice cum sînt : seva plantelor, sîngele, saliva etc. au o mare capacitate de spumare, care poate juca fie un rol pozitiv (de ex. dispersarea oxigenului în sînge), fie un rol negativ (de ex. emboliile gazoase). Capacitatea de spumare a salivei echivalează, de exemplu, pe aceea a unei soluţii de 0,2% saponină, dînd o spumă foarte persistentă de care se folosesc şi unele păsări (de ex. *pitta maxima* din India) pentru a-şi colora penele, dînd cunoscutele culori de interferenţă ale lamelor subţiri (v. Cap. IV şi Cap. VI).

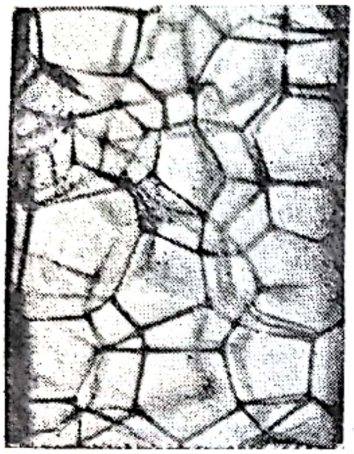


Fig. XI.19. Forma poliedrică a spumei statice (concentrate), după Manegold.

Alte aplicaţii importante au spumele în industria textilă, alimentară, chimico-farmaceutică etc. Tot pe formarea spumelor se bazează şi procedeul de flotaţie a minereurilor şi microflotaţie a coloranţilor, bacteriilor etc. amintite în Cap. X.

În industria materialelor de construcţii şi în tehnica construcţiilor, spumele se aplică îndeosebi la fabricarea materialelor de construcţie uşoare şi izolante, sub forma de *spume* şi *bureţi solizi*, care fac parte din clasa sistemelor denumite de Wo. Ostwald *sisteme spongoide*. Spumele solide au o densitate aparentă, în general, mai mică de 0,3 şi o rezistenţă mecanică şi capacitate de izolare termică şi fonică bună.

Spumele solide folosite, în acest scop, pot fi naturale (azbest, plută) şi artificiale, care pot fi la rîndul lor minerale (sticla spongioasă, betonul poros) sau organice. Din această ultimă categorie fac parte cele mai multe şi mai preţioase materiale uşoare, izolante : spumele şi bureţii solizi de polimeri înalţi, numite în general poroplaste. În tabela XI. 3 sînt prezentate principalele caracteristici tehnologice ale unor materiale de construcţie uşoare din polimeri (după B. Carstensen) sau poroplaste.

TABELA IX.3

Caracteristicile unor poroplaste cunoscute

Produsul	Densitatea aparentă	Elasticitatea %	Modulul de rezistenţă la întindere kgf/cm	Conductivitatea termică kcal
Spumă PCV	0,153	46	0,72	0,03
Cauciuc sintetic	0,163	51	0,82	0,05
Latex expandat	0,217	64	0,88	—
Poliuretan 1	0,160	40	0,64	0,03
Poliuretan 2	0,080	36	0,60	—

Scanned with OKEN Scanner

Analiza spumelor. Caracteristicile spumelor care trebuie determinate în laborator sînt: densitatea, presiunea de echilibru, spumarea și viața spumei, cum și caracteristicile spumei elementare introduse de P. Rehbinder.

În fig. XI.20 se reprezintă schematic aparatul prevăzut prin STAS 5774-58 pentru controlul spumei formate prin căderea liberă a soluției care spumează în aparatul respectiv. Cu acest aparat se determină înălțimea inițială a spumei h_1, nivelul inițial al soluției introduse h_2, nivelul spumei după 5 min de la căderea în aparat h_3, nivelul soluției după același timp h_4, și nivelul corespunzător întregii soluții nespumate h_5 (de obicei 250 ml). Din aceste date se determină *puterea de spumare* $(h_1—h_2)$, *stabilitatea spumei* $(h_3—h_4)/(h_1—h_2)$ și *desimea spumei* $(h_5—h_2)/(h_1—h_2)$.

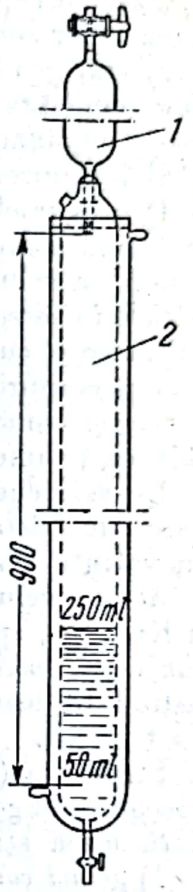


Fig. XI.20. Aparatul pentru determinarea caracteristicilor spumei conf. STAS 5774-58: *1* — pipetă de 200 ml pentru soluția studiată; *2* — recipient de formare a spumei (prin cădere liberă), gradat în milimetri și prevăzut cu o manta de încălzire și trei repere aflate respectiv la: 50, 250 și 900 ml, față de care se măsoară înălțimea spumei.

§ 4. SISTEME COLOIDALE SOLIDE

Sistemele coloidale solide, printre care se numără solii solizi, gelurile, rășinile și alte sisteme asemănătoare, rezultate prin solidificarea solilor propriu-ziși lichizi, se pot împărți după criteriile generale ale dispersării și stabilității, în:

— sisteme capilare cu o mare suprafață activă;

— sisteme compacte (necapilare), instabile termodinamic, sau dispersate intern (fără suprafață de separație activă).

a. **Sistemele capilare.** Sistemele capilare reprezintă clasa cea mai bine studiată pînă acum de sisteme coloide solide. Această clasă se compune, la rîndul ei, din următoarele categorii: *geluri*, *membrane* și *pulberi foarte fine*, active.

1. *Gelurile.* Gelurile sînt sisteme coloide coerente solide, tridimensionale, cu o mare suprafață de separație, activă, datorită structurii capilare. Gelurile pot fi la rîndul lor: umede sau *liogeluri* și uscate sau *xerogeluri*, primele fiind de obicei geluri *elastice* și ultimele, *geluri rigide*, între care se mai situează și o a treia categorie de geluri, deosebită tot din punct de vedere mecanic: *gelurile tixotrope*. Gelurile rigide, elastice și tixotrope trebuie deosebite, de asemenea, de unele paste sau suspensii concentrate, denumite *pseudogeluri* sau *coageluri*, spre deosebire de cele dintîi, care sînt geluri propriu-zise. În sfîrșit, gelurile se mai clasifică, și după originea lor, în geluri: *minerale*, *biologice* și *geluri de polimeri înalți*, *sintetici* [1]).

Prepararea gelurilor poate decurge în mod spontan sau prin acțiunea anumitor factori și adaosuri. Atît într-un caz, cît și într-altul, procesul de transformare a solurilor în geluri se denumește *gelatinizare* (sau gelificare).

[1]) Printre gelurile artificiale trebuie considerate și unele geluri moi, alimentare, numite „jeleuri", care nu se studiază, însă de obicei, în mod deosebit.

Factorii şi adaosurile cele mai importante care se aplică pentru obţinerea gelurilor prin gelatinizare sînt :

1) variaţia temperaturii care poate fi *negativă*, cum este gelatinizarea la punctul Krafft al săpunurilor (v. Cap. X) sau *pozitivă* (de ex. gelatinizarea prin încălzirea unor soluţii alcoolice de nitroceluloză);

2) tratarea cu săruri, îndeosebi electroliţi care urmează regulile coagulării solilor liofili sau liofobi, după caz. Un factor chimic important pentru gelatinizarea cu adaosuri este pH-ul;

3) înlocuirea dizolvantului (adăugarea aşa-numiţilor „nedizolvanţi");

4) prin unele reacţii chimice, cum sînt îndeosebi reacţiile de polimerizare şi policondensare care pot continua în soluţiile de polimeri pînă la „prinderea în masă" a solului sau „gelatinizare".

Gelatinizarea se deosebeşte de *coagulare* numai prin structura produsului rezultat care, cum se vede, trebuie să fie întotdeauna o masă coerentă formată din două corpuri în stare de agregare deosebită. Se cunosc însă şi geluri formate din acelaşi monomer, care se găseşte în stare lichidă nepolimerizat şi în stare solidă ca polimer. Aceste geluri se denumesc *izogeluri*.

De asemenea, se formează geluri şi prin continuarea procesului de coagulare sau cristalizare sub forma legării particulelor mari, liofobe, între ele, prin valenţe reziduale sau forţe van der Waals-London.

Aceste geluri, formate prin valenţe secundare, sînt totdeauna sau *moi* sau *tixotrope*, spre deosebire de gelurile formate prin valenţe principale — în urma unor reacţii chimice de polimerizare, care sînt geluri fibroase rezistente, constînd totdeauna din două faze continue care se întrepătrund sub forma unei ţesături.

Structura (secundară) a gelurilor este deci diferită, după natura chimică şi mecanismul gelatinizării prin care au luat naştere. Se pot deosebi trei feluri de geluri, după structura lor :

1) *geluri corpusculare*, cum sînt gelurile tixotrope, formate prin continuarea coagulării;

2) *geluri lamelare*, formate din particule lamelare, bidimensionale, legate între ele, fie prin valenţe reziduale, cum sînt gelurile de cristalizare de mai sus, fie prin legături principale în urma unor reacţii de polimerizare;

3) *geluri fibroase*, care sînt totdeauna geluri formate prin valenţe principale (covalenţe) în urma reacţiilor de polimerizare sau policondensare după o singură direcţie : direcţia de creştere a fibrelor macromoleculare respective.

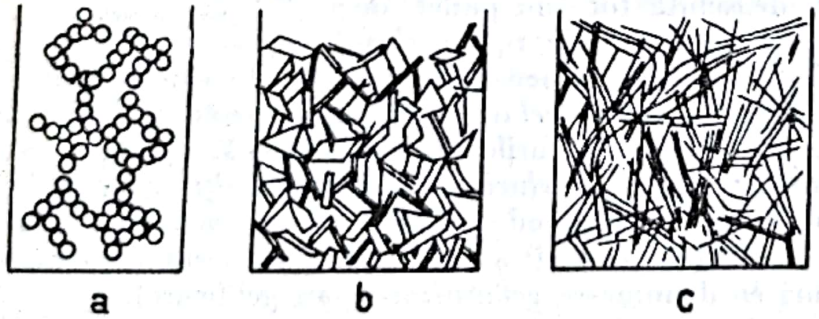


Fig. XI.21. Structura celor trei feluri de geluri (schemă) : *a* — corpusculare ; *b* — laminare ; *c* — fibrilare.

Toate gelurile propriu-zise sînt constituite din două faze continue cu stări de agregare diferite, care se întrepătrund sub forma de ţesătură corpusculară, lamelară sau fibrilară (fig. XI. 21). Gelurile în care mediul de dispersie şi dispersoidul respectiv

au luat naştere prin inversarea mediului şi al dispersoidului solilor din care provin (prin gelatinizare), cu o structură de *fagure*, nu trebuie considerate ca geluri propriu-zise, ci ca nişte *spume* sau emulsii rigide solidificate (spume poliedrice).

La trecerea din starea de sol în starea de gel a dispersiilor coloide, stabilitatea solilor trebuie în prealabil să se micşoreze, într-o măsură determinată, astfel ca sistemul rezultat, gelul, să nu se transforme prea repede în forma finală, cea mai stabilă termodinamic : *solidul cristalin.*

La particulele izometrice, domeniile suprafeţei de separaţie cu *raza de curbură mai mică*, sau *extremităţile* macromoleculelor, sînt sediul unor forţe normale (presiune capilară, afinitate chimică) mai mari, care străbat învelişul de protecţie lichid şi se unesc în urma ciocnirii de alte particule (v. fig. XI.21), fapt care conferă şi structura generală de „ţesături" a gelurilor, care s-a amintit şi mai sus.

Mecanismul procesului de gelatinizare depinde, însă, foarte mult de natura sistemelor considerate şi nu se cunoaşte pînă în prezent nici o teorie generală a gelatinizării şi structurii gelurilor, aceste probleme fiind tratate mai mult de la caz la caz.

Condiţiile principale pe care trebuie să le îndeplinească orice sistem rezultat prin gelatinizare, spre a fi un gel, sînt următoarele :

— sistemul să fie un sistem coloid, îndeplinind condiţiile arătate în Cap.VIII la studiul solilor :

$$1 < \frac{V_2}{V_1} < \infty \text{ şi } \Delta S_1 > 0$$

— să fie nefluid;

— ambele faze din care este format sistemul respectiv să fie continue.

Gelurile nu sînt nici ele sisteme complet stabile din punct de vedere termodinamic, deşi formarea lor este însoţită — în urma creşterii numărului de legături chimice — de o creştere a entropiei. În geluri au loc o serie de fenomene cum sînt *tixotropia*, *sinereza*, *îmbibarea* etc. care sînt proprietăţi tipic coloidale, fiind datorite tocmai acestei instabilităţi. Existenţa gelurilor se datoreşte de fapt numai caracterului lent cu care decurg de cele mai multe ori procesele de descompunere, sau evoluţia îmbătrînirii sistemelor disperse respective.

Astfel la majoritatea gelurilor cu o vechime de mai mulţi ani dispare microporozitatea, rămînînd numai porii mari, fapt ce se constată prin dispariţia fenomenului de histereză a adsorbţiei vaporilor (v. Cap. VII.), cu toate că microporozitatea şi suprafaţa de separaţie corespunzătoare sînt proprietăţile cele mai caracteristice ale gelurilor.

Procesul de maturizare a solilor continuă şi în geluri, mergînd în cazul gelurilor cu valenţe secundare (formate prin continuarea coagulării), pînă la *cristalizare*, iar în gelurile macromoleculare (geluri de valenţe principale) pînă la *împîslire* şi *rezinificare* (formarea de răşini). Fenomenul ireversibil de împîslire se poate realiza şi cu adaosuri, cum este de exemplu împîslirea cauciucului vulcanizat cu ioni de disulfură, împîslirea polistirenului cu divinil-benzen etc.

Gelurile menţin şi după formarea lor, majoritatea proprietăţilor coloidale ale solilor din care au provenit, cum este efectul Tyndall (mai slab), difuziunea, conductivitatea electrolitică etc., cu toată creşterea enormă a viscozităţii, prin gelatinizare.

Scanned with OKEN Scanner

Afară de aceste proprietăţi generale, gelurile mai posedă şi o serie de proprietăţi şi fenomene caracteristice stării de gel, dintre care cele mai importante sînt : *fenomenele de structurare* (deformare) mecanică (cum sînt *efectul fotoelastic, limita de curgere* şi *tixotropia*) *adsorbţia, histereza adsorbţiei vaporilor, îmbibarea* şi *sinereza.*

Gelurile au în general o diagramă de *deformare mecanică* aparţinînd celui de-al treilea tip reologic amintit în par. precedent : tipul sistemelor elastoplastice cu limită de curgere („Yeld value") al cărui model mecanic analogic se reprezintă în fig. XI.22.

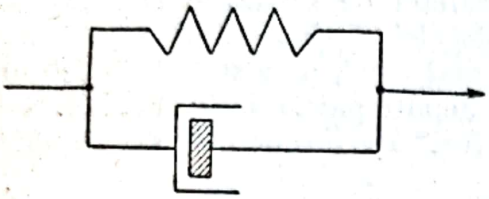


Fig. XI.22. Modelul mecanic (analogic) al corpului elastoplastic — (solid Kelvin) caracteristic gelurilor (model Hooke-Newton sau model Voigt legat în paralel).

Ele pot prezenta, deci, şi fenomenele amintite anterior de : *tixotropie*, *reopexie* şi *dilatanţă*. Gelurile tixotrope, cum sînt gelurile oxizilor metalici (FeO.OH, V_2O_5), bentonit, nisipurile îmbibate etc. sînt de obicei şi reopexe în alte condiţii. Există, de asemenea, geluri macromoleculare tixotrope (F. Műller 1949), tixotropia fiind datorită fie valenţelor secundare slabe care se pot desface în mod reversibil, fie unui aranjament diferit al particulelor, în cazul particulelor anizometrice, prin care se împiedică curgerea (H. Freundlich).

Astfel de geluri macromoleculare, de valenţe secundare, formează : gelatina, agar-agarul, pectina etc. În toate aceste geluri, legăturile de valenţă secundare, desfăcute prin acţiunea mecanică exterioară, se refac în mod spontan după încetarea solicitării, restabilindu-se structura rigidă (nefluidă) a gelului, într-un timp determinat la aceeaşi temperatură (temperatura de gelatinizare tixotropă), care se micşorează însă foarte mult cu temperatura („activarea legăturilor").

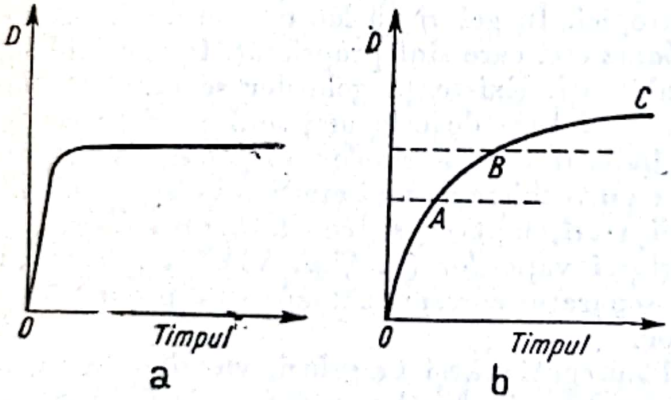


Fig. XI. 23. Diagrama de variaţie a deformaţiilor D cu timpul, la un solid elastic (a) şi elastoplastic (b) : OA — domeniul deformărilor elastice (simple); AB — domeniul deformărilor elastice înalte (starea de cauciuc); BC — domeniul deformării plastice.

Diagrama de variaţie cu timpul a deformărilor mecanice prezintă, în cazul gelurilor, şi un al treilea domeniu[1]) caracteristic stării elastoplastice : domeniul „postelastic", sau al „efectului postelastic" (fig. XI. 23). Această stare, care apare la gelurile obişnuite numai într-un anumit domeniu al curbei deformărilor, devine o stare permanentă la gelurile în stare înalt elastică sau în starea cauciucului (v. mai jos sistemele compacte).

Toate comportările mecanice ale corpurilor elastoplastice, ca şi ale lichidelor vîscoase (solii) din care provin, sînt consecinţa fenomenelor de relaxare, starea fiecărui corp fiind

[1]) Pe lîngă domeniul plastic şi domeniul elastic.

Scanned with OKEN Scanner

caracterizată conform teoriei cinetice statice, tratată în Cap. III, printr-o perioadă și un spectru de relaxare dat.

Regruparea sau orientarea particulelor componente ale gelurilor care constituie esența fenomenului relaxării (v. Cap. III), se poate urmări datorită fenomenelor de : birefringență de curgere la sisteme fluide și de fotoelasticitate la sistemele solide. În fotoelasticitate (fenomen de formare și modificare a dublei refracții, sub sarcină) se utilizează modele de geluri, cum sînt modelele de gelatină pentru studiul deformărilor elastice și modelele de celuloid pentru studiul deformărilor plastice (plastoelasticitatea). În aceste „modele fotoelastice", liniile sau zonele de efort se pot îngheța și fotografia datorită structurii particulare bifazice a gelurilor respective (particularitate descoperită de Maxwell încă din 1853 la gelurile de clei).

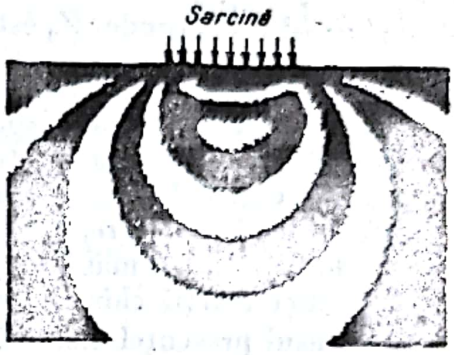


Fig. XI.24. Diagrama fotoelastică a eforturilor sub sarcină uniformă într-o regiune restrînsă a unei plăci de gelatină (zonele negre s-au obținut prin poziția încrucișată a polaroizilor) după Alexander și Johnson (1951).

Fenomenul *dublei refracții forțate* (sau de curgere, v. Cap. IV) pe care se bazează de fapt și efectul fotoelastic, este datorit, în general, orientării sub sarcină a particulelor izometrice sau anizometrice. La geluri se datoresc, în plus, și variațiilor de densitate, macroscopice, care se produc din cauza tensiunilor interne create sub efectul sarcinii exterioare (zonele albe ale diagramei din fig. XI. 24), asupra gelurilor respective, care fiind sisteme coerente își modifică implicit și volumul.

Adsorbția vaporilor în geluri urmează, ca efect al condensării capilare (v. Cap. VII), izoterme de adsorbție caracteristice și prezintă și fenomenul de histereză. Bucla histerezei la gelurile umede prezintă o deosebire remarcabilă, față de histereza adsorbției pe gelurile uscate (xerogeluri) : începe în originea axelor de coordonate (absența așa-numitului punct O_1 a lui Bemmelen).

Condensarea capilară în geluri este continuată, în prezența unei cantități mai mari de condensat, prin fenomenul de *îmbibare*.

Îmbibarea, fenomenul de absorbție spontană a lichidelor micromoleculare, însoțit de umflare, este unul dintre cele mai caracteristice fenomene ale gelurilor, fiind cunoscut la gelurile naturale (lemn, vegetale) încă din antichitate, cînd era aplicat la sfărîmarea blocurilor de stîncă pentru construcții (umflare).

Îmbibarea este de două feluri : 1) *parțială*, caracteristică în special gelurilor corpusculare și gelurilor de valențe principale (ale căror legături nu se pot desface în condițiile obișnuite de temperatură), cum este de exemplu îmbibarea gelurilor de polistiren cu benzen și 2) îmbibarea *totală* caracteristică gelurilor de valențe slabe cum sînt gelurile amintite și mai înainte, de agar-agar, gelatină etc., îmbibate cu apă. Îmbibarea totală poate duce prin prelungirea contactului dintre dizolvant și gelul îmbibat pînă la *dizolvare* — efect foarte important pe care se bazează și formarea peliculelor de polimeri (lacuri etc.).

Prin evaporare, gelurile care s-au dizolvat se *zbîrcesc*, sau lasă o *membrană* (gel bidimensional) care se redizolvă în mod reversibil.

Scanned with OKEN Scanner

Dizolvarea are firește și o *temperatură critică de dizolvare*, cum s-a arătat în Cap. IX. Gelurile care se îmbibă parțial nu se pot însă dizolva sau îmbiba total la nici o temperatură.

Îmbibarea se caracterizează prin patru mărimi principale:

1) *gradul de îmbibare*, exprimat fie prin variația relativă a masei:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

fie prin variația relativă a volumului:

$$\alpha' = \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

(unde V_2 este volumul final corectat);

2) *presiunea de îmbibare*, care însoțește creșterea de volum și se măsoară ca și presiunea osmotică (Cap. III);

3) *căldura de îmbibare* integrală și diferențială, analogă căldurilor de adsorbție (v. Cap.VII);

4) *viteza de îmbibare*, care se poate exprima ca și gradul de îmbibare prin viteza de variație a masei, sau a volumului (dV/dt), și urmează, în general, ecuația unei reacții chimice monomoleculare.

În cazul prezenței electroliților, S. M. Lipatov propune următoarea ecuație, corectată:

$$\frac{dV}{dt} = k\ (V_{max} - \gamma V)$$

care urmează mai fidel rezultatele experimentale (γ este un factor de corecție depedent de procesele secundare care însoțesc în acest caz îmbibarea).

Presiunea de îmbibare p_{imb} importantă atît teoretic cît și practic, deoarece atinge valori de zeci și sute de atmosfere, a fost pusă în evidență prima dată printr-un dispozitiv de laborator al lui E. Poznjak (1911), analog dispozitivelor pentru măsurarea presiunii osmotice (osmometrelor). Relația experimentală stabilită de Poznjak:

$$p_{imb} = Kc^n$$

nu mai poate prezenta însă azi decît o importanță istorică (I. Stauff). Presiunea de îmbibare trebuie măsurată prin diferența dintre presiunea osmotică a soluției exterioare și a soluției din interiorul gelului. În cazul polielectroliților, de exemplu al gelurilor de proteine, presiunea de îmbibare urmează legile echilibrului de membrană:

$$\Delta\mu = -p_{imb}\ \mathcal{V}_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

unde $\mathcal{V}_1$ este volumul parțial molar al dizolvantului și p_{imb} presiunea de îmbibare. Membrana față de care se stabilește echilibrul, în acest caz, este însuși gelul respectiv. Activitățile (a_1 și a_2) se pot măsura de exemplu prin tensiunea de vapori a dizolvantului (din exteriorul gelului) căruia i s-a adăugat un coloid oarecare (produs macromolecular) pînă la egalarea acestei tensiuni cu tensiunea de vapori a gelului (B. Boyer, 1945).

Această teorie, în care se ține seamă de echilibrul Donnan al ionilor micromoleculari din exteriorul și interiorul gelului (propusă de H. Procter

în 1914), s-a verificat bine, de exemplu, la calculul acțiunii *p*H-ului asupra îmbibării, deși prin ea se neglijează ionii polielectrolitici ficși ai gelului, în prezența cărora se află ionii micromoleculari. Din această cauză, la punctul izoelectric, îmbibarea calculată din potențialul Donnan (v. Cap. IX) este maximă, în loc de a avea valoarea minimă pe care o indică tratarea teoretică mai riguroasă (v. mai jos).

Faptul este cu atît mai neașteptat, cu cît și experimental se găsește același maxim (experiențele lui R. L o e b, 1921). Aducerea proteinelor din mediul acid, la punctul izoelectric cu ajutorul unei baze și invers, modifică însă implicit, cum s-a arătat în Cap. IX, concentrația și tăria ionică reală (proprie) gelului, astfel încît anomaliile aflate nu sînt decît foarte plauzibile.

Potențialul chimic al soluțiilor coloide se poate calcula statistic pe baza modelului reticular al soluțiilor. Calculînd pe această cale gradul de îmbibare maxim, de echilibru ($\alpha_{max} = \varphi_1/\varphi_2$), se găsește următoarea relație între α_{max} și presiunea de îmbibare $\left(p_{imb} = \frac{M_e}{\rho_2 V_1}\right)$, denumită în acest caz și *densitatea de împîslire* (P. F l o r y, 1943):

$$-\ln\frac{\alpha_{max}+1}{\alpha_{max}} - \frac{1}{\alpha_{max}-1} - \frac{\chi}{(\alpha_{max}+1)^2} = \frac{1}{p_{imb}(\alpha_{max}+1)^{1/3}}, \quad \text{(XI.15)}$$

unde χ este constanta lui Huggins și M_e — masa moleculară a unui element de rețea.

Din relația generală de mai sus se deduce apoi și valoarea explicită a gradului de îmbibare (α_{max}), exprimînd constanta lui Huggins prin densitatea energiei de coeziune, după metoda Hildebrand-Scatchard, cum este relația (A. K a t c h a l s k i și colaboratorii, 1951):

$$\alpha_{max} = \frac{M_0}{2M_e}\left(\frac{z_2^2}{2\,m_3^0} + \beta_{22} - \frac{\beta_2^0 m_3^0}{2+\beta_{33}^0 m_3^0}\right) - 1$$

în care

$$\frac{M_e}{M_0} = p_{imb} \quad \text{și} \quad \varphi_2 = \frac{\varphi_1}{M_0}\cdot\frac{c_g M_1 \cdot 1\,000}{1\,000 + c_g}$$

celelalte simboluri avînd aceleași semnificații ca și în Cap. IX, la teoria soluțiilor de polimeri [relația (IX. 28)].

Prin aceste relații s-a putut verifica experimental mersul îmbibării cauciucului vulcanizat cu dizolvanți (G e e și T r e l o a r, 1942) și acțiunea electroliților (A. K a t c h a l s k i și colaboratorii).

Acțiunea electroliților asupra gradului de îmbibare urmează, în general, regula *seriei liotrope Hofmeister:* ionii reduc gradul de îmbibare proporțional cu capacitatea lor de solvatare.

La îmbibarea gelurilor de polielectroliți mai trebuie să se țină seamă însă de încă un factor, care s-a neglijat și în teoriile de mai sus: hidratarea grupelor proprii (fixe), ionizate, ale gelului. Deosebit de această apă, numită și *apă legată*, apa de îmbibare a gelurilor mai poate fi și nelegată sau *apă liberă*.

Apa legată, foarte importantă în numeroase aplicații biologice și tehnice ale gelurilor se recunoaște după mai multe criterii:

— pierde capacitatea de a mai dizolva alte substanțe;
— nu îngheață;
— nu hidratează clorura cobaltoasă (albastră→roșie);

— legarea ei nu este însoţită de variaţia volumului şi, în sfîrşit,

— modifică parametrii reticulari roentgenografici (distanţa dintre elementele reţelei).

Restul apei care nu îndeplineşte aceste condiţii este reţinută în geluri prin condensare simplă sau capilară, care se constată prin coborîrea tensiunii de vapori (v. Cap. VII).

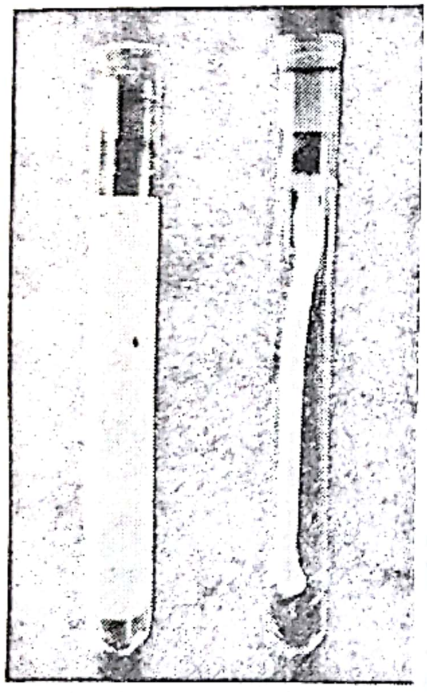
Îmbibarea are aproape tot atît de multe aplicaţii ca şi gelurile în: tehnica prelucrării fibrelor, pielii (mercerizare, tăbăcărie etc.), industria celulozei, a pulberilor piroxilinice, industria lianţilor de construcţie, adezivilor, în biologie, alimentaţie etc.

Gelurile împîslite de acid poliacrilic sau gelul de ester fosforic al alcoolului polivinilic au permis să se realizeze în laborator o serie de experienţe asupra îmbibării, care reproduc „în vitro" contracţia musculară umflîndu-se şi contractîndu-se alternativ (prin adaos de alcooli şi acizi), ca o maşină de transformare continuă a energiei chimice în energie mecanică.

Contracţia musculară reală a fost explicată, cum se ştie (St. G y ő r g y), prin contracţia periodică a actomiozinei, care este alimentată de energia reacţiei reversibile:

$$ATP \rightleftarrows ADP$$

(acidul adenozin-trifosforic şi adenozin-difosforic).



a b

Fig. XI.25. Sinereza şi modelarea unui gel de acid silicic (S. Ţilenschi, D. Ceacăreanu şi I. Mîndru, comunicare la sesiunea ştiinţifică a Centenarului Universităţii Bucureşti, 1964).

a — gel cu sinereză foarte redusă (nemodelat); *b* — gel cu sinereză.

Sinereza este fenomenul de concentrare spontană a gelurilor prin separarea treptată a unei soluţii foarte diluate de dispersoid şi electroliţi, numită şi *ser* (W o. O s t w a l d, A. K u h n).

Sinereza este însoţită de regulă de o *contracţie* şi uneori chiar de o *modelare* a gelului după forma vasului în care se produce, ca în fig. XI. 25. De aceea se poate considera şi ca fenomenul invers îmbibării.

Sinereza gelurilor formate de substanţele micromoleculare (care este o continuare a coagulării, ca şi gelatinizarea), se deosebeşte de coagularea gelurilor macromoleculare, care depinde de echilibrul termodinamic al soluţiilor de polimeri din care provin.

Mecanismul sinerezei a fost studiat de S. M. L i p a t o v cu începere din 1927. După Lipatov, viteza de sinereză urmează o ecuaţie cinetică generală de forma:

$$v = \frac{dx}{dt} = K\ (a - x).$$

Din această relaţie rezultă că sinereza trebuie să varieze cu concentraţia şi să atingă o stare finală de echilibru *a*.

Uneori sinereza variază, într-adevăr, invers proporţional cu concentraţia solului ini-

țial din care s-a format gelul (de ex. gelurile de viscoză). În general, însă, influența concentrației este mult mai complicată [1]). Se poate stabili deci, următoarea regulă : *factorii care favorizează îmbibarea* — concentrația, temperatura, electroliții — *acționează exact în sens contrar asupra sinerezei, și reciproc* (A. Kuhn 1928).

Dificultatea cea mai mare a interpretării fenomenului de sinereză constă în faptul că nu se cunoaște tocmai acea stare *finală*, stabilă termodinamic, de care depind permanent, echilibrul și toate stările intermediare ale sistemului.

Dacă starea de gel contractat, pe care o atinge, de exemplu, un gel de gelatină sau agar-agar ar fi starea finală de echilibru, atunci această stare ar trebui să se atingă și prin scufundarea gelului respectiv în apă. Or, acest fapt nu se întîmplă, astfel încît aceste geluri trebuie considerate ca stări instabile sau metastabile (Alexander și Johnson).

Sinereza depinde foarte mult de concentrația ionilor de hidrogen, ca și îmbibarea. Sinereza gelurilor de acid silicic este *minimă* la punctul de neutralizare, pe cînd a gelatinei și a uratului de sodiu este *maximă* (A. Kuhn).

Se cunosc două procedee principale pentru a frîna sinereza (Mc. Bain):

1) adăugarea de săruri solubile cu afinitate față de gelul respectiv, care să echilibreze presiunea osmotică;

2) adăugarea unui „gel protector", de obicei de săpunuri cum sînt solii de stearat sau de palmitat de sodiu, gelurile de arachidat de sodiu (M. Fischer, 1919: G. Hattiangdi, 1945) etc.

Dizolvantul aflat în gelurile umede se poate extrage și prin comprimare mecanică (stoarcere) sau prin înlocuire cu alți dizolvanți.

Ultimul proces al înlocuirii dizolvanților din geluri permite uscarea acestora la temperaturi joase (prin substituirea cu dizolvanți mai volatili), fapt care conferă gelurilor o structură mai poroasă și o suprafață activă superioară. Prezența lichidelor în gelurile umede modifică și structura acestora.

Gelurile umede dau roentgenograme de interferență sub unghiuri mici, absolut continue, în timp ce roentgenogramele obținute în aceleași condiții cu gelurile *uscate* pot prezenta o ordine apropiată, care manifestă un început de cristalizare (O. Kratky și colaboratorii, 1942), sau o structură criptocristalină. Unele geluri uscate, cum sînt gelurile de acid silicic (silicagelul) plesnesc sau decrepită cînd vin în contact cu apa (J. J. Bikermann, 1948). Același efect se produce și cu alți dizolvanți polari, asemănători (alcooli, fenoli, eteri etc.), dar nu se produce în schimb cu dizolvanții nepolari (S. Țilenschi, 1952).

În afară de gelurile macromoleculare organice sau anorganice și gelurile tixotrope menționate, mai există și alte numeroase geluri foarte importante pentru aplicațiile lor practice, cum sînt gelurile de derivate ale laptelui (brînzeturile, iaurturile etc.), gelurile zaharoase (gelatinizate, de obicei, în prezența pectinelor), săpunurile, gelurile schimbătoare de ioni etc.

Gelurile acidului silicic (silicagelul) sînt foarte importante ca adsorbanți și catalizatori tehnici, fiind tot atît de răspîndite și în stare naturală, cum sînt, de exemplu; opalul, hidrofanul, trahitul, hialitul, kiselgurul, diatomitul etc.

[1]) Astfel, la unii soli de acid silicic, H. Holmes (1919) a observat o creștere a sinerezei cu concentrația.

Silicagelul tehnic se cunoaşte sub trei forme principale : silicagelul sticlos, silicagelul mat sau cretos şi fulgii de silicagel (silicagelul uşor).

În fig. XI.26 este reprezentată schema fluxului tehnologic în procesul industrial de întărire a granulelor sferice de silicagel catalitic. Fulgii de silicagel utilizaţi ca umplutură şi pigment alb în cauciucul sintetic şi alţi elastomeri se prepară, de obicei, prin hidroliza halogenurilor de siliciu (v. Cap. VIII).

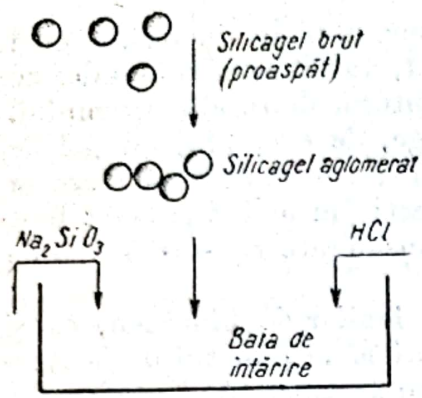
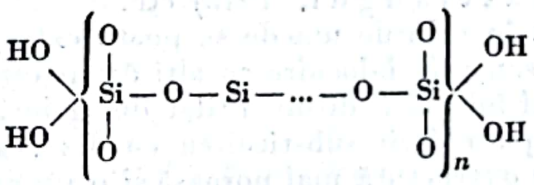


Fig. XI. 26. Schema filuxului tehnologic al procesului de întărire a silicagelului industrial, granulat (sferic).

Produsul obţinut din hidroliza SiF_4 poate ajunge la o densitate aparentă de 0,0248, chiar după îmbibare (J a c o b s o n). În fig. VII. 5, *b* s-au arătat caracteristicile de adsorbţie ale celor două tipuri principale de silicagel.

În tabela XI.4 se prezintă caracteristicile medii ale silicagelului activ tehnic.

Efectul de plesnire sau decrepitare al silicagelului, care s-a amintit şi mai înainte, se datoreşte tensiunilor mecanice care se produc cînd doi atomi de siliciu, hexacoordinaţi, ajung faţă în faţă, ca în schema (valabilă pentru silicagelul uscat):



celelalte valenţe ale Si şi O nefind în planul figurii.

Factorii care influenţează cel mai mult proprietăţile chimice şi comportările silicagelului sînt *conţinutul de apă* şi *sarcina* sau *p*H-ul.

Pentru un conţinut de 30—40 mol H_2O la 1 mol SiO_2, gelurile sînt, în general păstoase. Gelurile consistente au un conţinut de circa 10 mol H_2O la 1 mol SiO_2, iar cele cu 1,6—3 mol H_2O la 1 mol SiO_2 sînt sfărîmicioase.

TABELA XI.4

Caracteristici medii ale silicagelului activ tehnic (Mantell)

Suprafaţa specifică, m^2/g	400—600
Porozitatea, %	50— 65
Capacitatea de adsorbţie (CCl_4 la 20°C), %	15— 35
Capacitatea de adsorbţie a apei la „străpungerea" adsorbţiei,%	10— 20
Densitatea reală	2,1— 2,3
Densitatea aparentă, g/cm^3	0,7
Granulozitate medie necesară (numărul sitei)	
pentru adsorbţia apei	14— 20
pentru adsorbţie lichide	28—200
pentru cataliză	> 325
Diametrul mediu al porilor, cm	$4 \cdot 10^{-7}$
Retentivitate (CClr, 20°C), %	2

Scanned with OKEN Scanner

Silicagelul dur, pietrificat, are un conținut de maximum 0,5 mol H_2O la 1 mol SiO_2.

Fenomenul de pierdere a apei din gelurile de acid silicic stă la baza întăririi coloidale a cimenturilor (S. Solacolu). Deshidratarea și cristalizarea gelurilor de acid silicic și de silicați au loc și la formarea rocilor naturale, constituind fenomenul, numit în mineralogie, *diageneză*.

Datorită structurii și compoziției lor chimice, silicagelurile pot avea și proprietăți schimbătoare de ioni. Schimbul ionic are loc la suprafața silicagelului cu ionii proprii ai micromoleculelor respective.

Unele geluri de silice prezintă și fenomenul de sinereză.

Silicagelurile cu sinereză au o porozitate mai mare (pori mai mari) decît cele fără sinereză, cum sînt majoritatea silicagelurilor sticloase. La aceste geluri, diametrul porilor se grupează întodeauna în jurul unei așa-numite „majorități sensibile" (Kiselev) cuprinsă între 10 și 30 Å, spre deosebire de celelalte geluri neomogene, cum sînt gelurile mate, care posedă pori de toate dimensiunile.

Fiind un produs hidrofil, silicagelul este folosit, în general, în mediu apos sau de lichide polare, acolo unde cărbunele activ, cel de-al doilea adsorbant tehnic principal, dă rezultate mai slabe.

Uneori, silicagelul deshidratant se impregnează cu un indicator de umiditate, colorat, cum este soluția de $CoCl_2$ sau $CoSO_4$. În stare uscată, silicagelul cu un conținut de 0,5—3% indicator este colorat în albastru ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$); prin hidratare trece treptat în albastru-violet, roz, roșu-trandafiriu ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

Silicagelul prezintă și avantajul de a fi rezistent la căldură (refractar). Pînă la 900°C el nu prezintă nici o modificare structurală importantă. Aceasta îl face foarte indicat pentru a fi utilizat ca purtător de catalizatori, fiind materialul cel mai utilizat în acest scop, în special în asociație cu Al_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3 și CaO.

În afară de aceste două întrebuințări principale ca adsorbant și catalizator silicagelul mai este folosit în industrie ca ingredient la foarte multe produse: hîrtie ofset, ceară de parchete, fibre de celuloză mercerizate, cauciuc etc. Prin acest adaos, produsele respective devin mai rezistente din punct de vedere mecanic și termic, mai suple și dobîndesc un aspect mai plăcut.

2. *Membranele.* Membranele sînt sisteme disperse laminare, avînd în general aceeași structură capilară, coerentă ca și gelurile. Membranele de plasmă ale celulelor vii sînt un exemplu de membrane semipermeabile naturale; celofanul, colodiul, hîrtia pergaminată sau pergamoidul sînt exemple de membrane semipermeabile artificiale, *organice*, spre deosebire de: porțelanul nesmălțuit (poros), sticla spongioasă etc., care sînt membrane artificiale *anorganice* rigide.

O categorie deosebită de membrane semipermeabile nerigide este aceea a peliculelor de ulei, care pot fi: neutre (de ex., uleiul de parafină), acide (de ex., acidul oleic) și bazice (de ex., anilina).

Proprietatea membranelor semipermeabile de a lăsa să treacă în mod selectiv numai particulele mai mici dintr-o soluție, cum sînt moleculele apei, a fost observată prima dată de Nollet (1748) și apoi studiată științific de Dutrochet (1827) sub numele de osmoză. Mai tîrziu, l'Hermite

observă şi difuziunea printr-un strat de ulei de ricin depus pe apă, a alcoolului şi a altor substanţe solubile în uleiul respectiv („experienţa lui l'Hermite", 1855). În laborator, primele membrane semipermeabile, artificiale, au fost obţinute de către J. T r a u b e (1867 prin precipitarea cu ferocianură de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ a sulfatului de cupru îmbibat în porii unui vas poros (porţelan nesmălţuit etc.). Aceste membrane semipermeabile se numesc în prezent şi membrane *precipitate*. Izolarea virusurilor filtrante, una dintre aplicaţiile remarcabile ale membranelor semipermeabile a fost realizată prima dată de Bechhold, unul dintre pionerii ultrafiltrării.

Prepararea membranelor. Membranele semipermeabile, cum sînt pergamentul, cauciucul natural etc., se supun înainte de întrebuinţare numai unui simplu tratament fizico-chimic de spălare şi desfundare a porilor cu diferiţi dizolvanţi şi reactivi chimici.

Membranele artificiale se prepară după diferite reţete. Cele mai simple sînt membranele precipitate obţinute după metoda Traube. Alte membrane semipermeabile anorganice, cum sînt porţelanul, sticla fritele, se prepară prin diferite tratamente, îndeosebi termice, cunoscute din tehnica ceramică (v. Cap. VIII. §6).

Metodele moderne de preparare a membranelor semipermeabile organice constau din gelatinizarea dirijată a diferitelor soluţii de polimeri înalţi.

Se deosebeşte prepararea prin evaporare simplă, din dizolvanţi volatili, cu diferiţi agenţi de gelifiere (alcool, eter etc.) şi prepararea din dizolvanţi nevolatili, prin precipitare cu nedizolvanţi (de exemplu, apa). Membranele semipermeabile artificiale au marele avantaj de a putea fi obţinute în orice dimensiuni şi porozităţi, fiind mai rezistente din punct de vedere mecanic. Astfel sînt cunoscute în tehnică membranele *graducol* (pe bază de nitroceluloză) care au un aşa-numit *coeficient de uniformitate* (raportul dintre diametrul maxim al porilor şi diametrul mediu) mimim egal cu 2 şi pot fi obţinute cu pori de orice dimensiuni, de la 1 Å pînă la 1 μ.

La obţinerea membranei semipermeabile optime, rolul principal îl joacă proporţia de alcool (agent de gelifiere), dizolvant şi adaosurile de plastifianţi, cunoscuţi din tehnica modernă a produşilor macromoleculari. Un rol important îl joacă, de asemenea, şi timpul de uscare a membranelor.

Ca exemplu se vor indica aici unele detalii ale preparării membranelor de celofan şi de colodiu.

Celofanul este un produs format din fibre de celuloză regenerată prin procedeul viscoză. Viscoza se extrude în acest scop, după preparare, într-o baie acidă de coagulare a hidratului de celuloză, care constituie celofanul propriu-zis (S t e a r n, 1898). Pentru accelerarea filtrării şi dializei cu membrane de celofan se măresc, în prealabil, porii acestuia prin tratare cu diferite soluţii (de ex., după reţeta Mc. Bain-Stuewer, cu o soluţie 63—65% $ZnCl_2$).

Colodiul obişnuit este o soluţie 4% de nitroceluloză cu un conţinut de 10,5—11,5% azot, în amestec de alcool şi eter. Porozitatea membranelor de colodiu depinde de gradul de uscare, de concentraţia soluţiei iniţiale şi de raportul alcool/eter al acesteia, şi este cuprinsă, de obicei, între 10 şi 200 mμ.

Se obţin membrane simple din nitroceluloza ca atare, sau prin impregnarea altor materiale (hîrtie de filtru simplă, cartuşe filtrante etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Membranele filtrante de colodiu filtrează, în general, mai repede decît cele de celofan.

Trecerea sau difuziunea selectivă prin membrana semipermeabilă poate avea loc în două moduri, şi anume : a) în mod spontan, prin fenomenele de *osmoză*, la produşi micromoleculari sau prin *dializă* la produşii macromoleculari, coloidali şi b) sub presiune sau vid prin procesul numit *ultrafiltrare*. Toate aceste trei procese : osmoza, dializa şi ultrafiltrarea pot avea loc şi sub acţiunea unui curent electric auxiliar, numindu-se atunci respectiv : electroosmoză, electrodializă şi electroultrafiltrare.

Dintre numeroasele teorii care s-au emis asupra mecanismului trecerii prin membranele semipermeabile, cea mai cunoscută, mult timp, a fost *teoria cernerii* sau a *sitelor* a lui Traube (v. Cap. II).

O altă teorie este *teoria dizolvării* propusă prima dată de J. Liebig (1848) şi verificată ulterior prin experienţele lui l'Hermite. Astfel, o soluţie de acid triclor-acetic trece foarte bine printr-o membrană semipermeabilă de cauciuc, cînd acidul respectiv este dizolvat în benzen, dar nu trece de loc sau trece foarte puţin cînd acelaşi acid este dizolvat în apă (în care cauciucul este cum se ştie, insolubil).

Această teorie este valabilă în cazul osmozei, în special prin membrane semipermeabile naturale (pereţii celulelor). Totodată se aplică, în acest caz, şi o a treia teorie : *teoria adsorbţiei negative* (adsorbţia selectivă a dizolvantului dintr-o soluţie), propusă de Nathanson (1904) şi reluată ulterior de Bangroft şi Tinker (1917). Totuşi, diametrul porilor are un rol destul de important şi în cazul membranelor *dizolvante*, căci o membrană semipermeabilă poate fi faţă de aceeaşi substanţă şi impermeabilă, prin adsorbţie negativă, atunci cînd porii membranei semipermeabile sînt suficient de mici, şi permeabilă, dacă porii membranei semipermeabile sînt prea mari (substanţa respectivă trece atunci prin centrul porilor).

Trecerea prin membranele semipermeabile mai este complicată şi de fenomenele de adsorbţie pozitivă, de reacţiile de schimb ionic (v. Permutaţie Cap. VII) şi alte fenomene chimice coloidale.

În fig. XI. 27 se arată rolul pe care îl au agenţii activi de suprafaţă (v. Cap. X) la trecerea aceleiaşi substanţe prin porii unei membrane semipermeabile fără agent tensioactiv (*a*), cu agent tensioactiv (*b*) şi în cazul blocării la presiuni mari în lipsa agenţilor tensioactivi (*c*).

Structura membranelor semipermeabile. Ca şi în cazul mecanismului

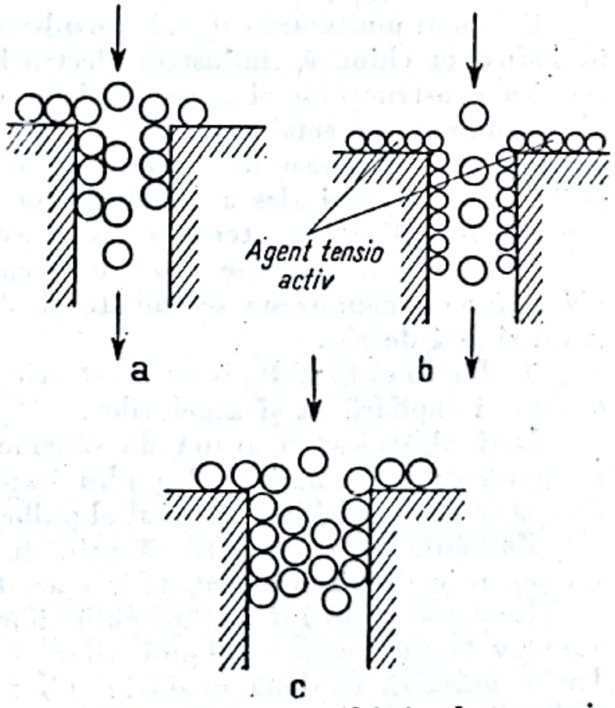


Fig. XI.27. Trecerea aceleiaşi substanţe prin porii unei membrane semipermeabile fără agenţi tensioactivi (*a*), cu agenţi tensioactivi (*b*) şi colmatare sub presiune fără adaos (*c*).

de trecere, şi în cazul structurii membranelor semipermeabile trebuie să se facă deosebire între membranele semipermeabile naturale şi cele artificiale.

Membranele semipermeabile artificiale, fiind în majoritatea cazurilor geluri, au structură fibroasă, celulară, a acestora.

Membranele animale au o structură mai complicată, depinzînd de structura generală a celulelor din care fac parte.

În fig. XI.28, *a* se reprezintă schematic structura unei membrane *artificiale* (cum ar fi aceea a celulozei regenerate sau a celofanului) şi a membranelor naturale *animale* (XI.28, *b*) şi vegetale (XI.28, *c*).

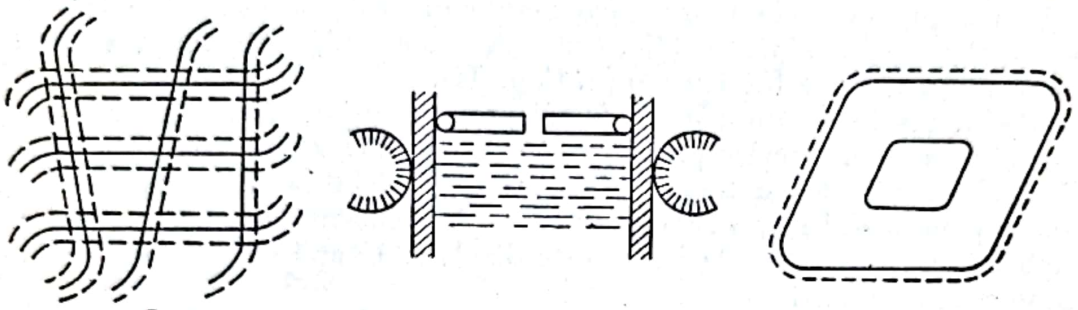


Fig. XI.28. Structura membranelor semipermeabile artificiale (*a*), animale (*b*) şi vegetale (*c*).

Aplicaţii. Cercetările vaste şi numărul mare de teorii emise asupra structurii şi mecanismului de acţiune al membranelor semipermeabile demonstrează importanţa pe care o prezintă aceste sisteme şi din punct de vedere practic, aplicativ.

Cele mai multe aplicaţii ale membranelor semipermeabile sînt în biologie, în industria chimică (industria electrochimică şi chimico-farmaceutică) şi în tehnica construcţiilor şi a materialelor de construcţie. Domeniile de aplicare ale membranelor semipermeabile nu se limitează numai la aceste industrii. Posibilităţile deschise de varietatea nesfîrşită a materialelor artificiale, de polimeri înalţi, mai ales a membranelor schimbătoare de ioni, au condus şi la numeroase aplicaţii cu totul noi şi neaşteptate.

O asemenea aplicaţie este, de exemplu, la realizarea aşa-numitelor *pile hidraulice* cu membrane schimbătoare de ioni (polistiren etc.), între apă de mare şi apă de rîu.

3. *Pulberile.* Pulberile sînt sisteme disperse corpusculare, cu aceeaşi structură capilară ca şi a gelurilor.

Deşi alcătuiesc o grupă de sisteme importante în tehnică, printre care se numără : făina, amidonul, pudra, explozivii, reziduurile filtrelor de aerosoli etc., studiul fizico-chimic general al pulberilor este încă nesistematizat.

Pulberile se caracterizează prin dimensiunile particulelor (granulozitate finețe), prin distribuţia statistică a acestora (v. fig. XI.29) şi prin densitate.

La determinarea densităţii pulberilor se ţine seamă de fenomenul de micşorare a volumului aparent al pulberilor prin *tasare*. În tehnică, tasarea pulberilor se măsoară în două moduri : sub sarcină şi prin îmbibarea (înmuierea) pulberii cu apă sau cu alţi dizolvanţi.

Densitatea pulberilor este de patru feluri : 1) densitatea în grămadă (netasată); 2) densitatea volumetrică (prin tasare); 3) densitatea relativă

Scanned with OKEN Scanner

(inclusiv porii capilari ai granulelor de pulbere) şi (4) densitatea absolută (a substanţei din care este formată pulberea).

Pulberile fiind de fapt nişte *geluri uscate*, dispersate, au toate proprietăţile gelurilor uscate (xerogeluri sau aerogeluri) fiind întrebuinţate în scopuri asemănătoare (cataliză, adsorbţie etc.). Proprietăţile chimice coloidale ale pulberilor se caracterizează, ca şi ale gelurilor, prin suprafaţă specifică, porozitate, omogenitatea şi eterogenitatea suprafeţei, activitate catalitică, volumul de sedimentare etc.

Coloanele de pulberi sau coloanele de umpluturi cu pulbere posedă proprietăţi asemănătoare membranelor, caracteristica lor cea mai însemnată fiind, ca şi în cazul membranelor, permeabilitatea faţă de gaze şi lichide. Permeabilitatea coloanelor de pulberi se exprimă prin coeficientul de permeabilitate dat de relaţia (II. 7) a lui D'Arcy, la care se adaugă, în acest caz, şi viscozitatea :

$$P = \eta \frac{QL}{\Delta p A}. \qquad \text{(XI.16)}$$

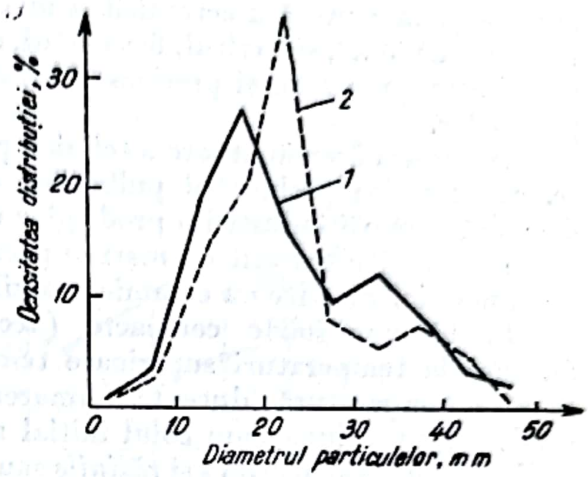


Fig.XI.29. Distribuţia mărimii particulelor unei pulberi :
1 — pulbere neomogenă; *2* — pulbere omogenă;

Debitul de lichid Q, care străbate canalele şi porii unei astfel de coloane sau filtru, este dependent însă şi de volumul spaţiilor intermediare dintre particulele pulberii ($\varkappa$) sau de porozitatea π şi de suprafaţa specifică s_{sp}, fiind legat de aceşti parametri prin relaţia Kozeny-Carman :

$$Q = \frac{A\varkappa^3 \Delta p}{K\eta s_{sp}\rho^2 L(1-\varkappa)^2}, \qquad \text{(XI.17)}$$

unde ρ este densitatea absolută a pulberii şi constanta K are valoarea aproximativ 5.

Relaţia (XI. 17) se aplică, de asemenea, şi la determinarea experimentală a suprafeţei specifice — cu condiţia ca aceasta să nu depăşească 0,1—0,2 m^2/g.

(Pentru suprafeţe specifice mai-mari sînt necesare corecţii cinetice a căror tratare depăşeşte cadrul acestei lucrări.)

Pulberile au căpătat o importanţă foarte mare din momentul în care s-a observat posibilitatea fabricării mai economice a unor aliaje şi produse ceramice cu calităţi noi, prin fenomenele de : sinterizare, fritare, împîslire şi aglomerarea cu lianţi a pulberilor.

Sinterizarea (aplicată prima dată în Rusia în 1825 la obţinerea lingourilor de platină şi apoi a monedelor) constă în contopirea pulberilor în blocuri de formă dorită, prin topirea rugozităţilor exterioare ale particulelor pulberii respective la o temperatură inferioară (dar apropiată) punctului de topire.

Fritarea este un proces de sinterizare uscată, constînd în deplasarea termică a unor particule mai mici în poziţii care să asigure rigiditatea masei de pulbere, la temperaturi, în general, mult inferioare punctului de topire. Astfel, la

Scanned with OKEN Scanner

metale temperatura de fritare este 1/3 din temperatura de fuziune; la săruri este de 0,57 din temperatura de fuziune şi la combinaţiile carbonului este 0,9 din temperatura de fuziune.

Prin sinterizarea şi fritarea pulberilor s-au obţinut primele filamente incandescente (S p r i n g, 1880; W e l s b a c h, 1900).

Prin combinarea ceramicii pulberilor metalice cu ceramica oxizilor s-a creat o nouă ramură a ceramicii şi metalurgiei, numită *metaloceramica*. Aliajul extradur „Vidia", sinteritul, ferocartul, cermeturile sînt numai cîteva din produsele foarte cunoscute şi preţioase obţinute pe bazele acestei ramuri a tehnicii pulberilor.

O ramură asemănătoare a tehnicii pulberilor este şi *ceramica maselor plastice*, sau tehnica prelucrării pulberilor de presare, cunoscută de la începutul dezvoltării marii industrii a produşilor din polimeri.

Perspective tot atît de mari le prezintă, de asemenea, şi combinarea ceramicii maselor plastice cu ceramica oxizilor şi ceramica metalelor.

b. **Sisteme solide compacte (necapilare).** Solidificarea soluţiilor coloide formate la temperaturi superioare temperaturii normale, prin răcire pînă la această temperatură, duce la formarea a două noi clase de sisteme coloide solide diferite, după cum solul iniţial a fost un sol liofob sau liofil, şi anume *solii solizi* sau „vitreosoli" şi *răşinile* sau *sticlele*. Ambele clase de sisteme coloide solide se deosebesc de geluri şi de celelalte sisteme descrise anterior, prin lipsa porozităţii şi a suprafeţei de separaţie active (libere), avînd comun cu acestea numai instabilitatea şi unele comportări speciale care decurg din instabilitate.

1. *S o l i i s o l i z i.* Solii solizi sau „vitreosolii" sînt produşi obţinuţi prin răcirea topiturilor de silice, silicaţi şi altor substanţe asemănătoare care conţin dispersate coloidal diferite metale sau săruri de Au, Cu, Ag, Cd, Se, Pd etc. Prin adăugarea unor reducători adecvaţi (săruri de Sb şi Sn etc.) şi sensibilizatori (de obicei Ce), vitreosolii devin fotosensibili şi pot fi utilizaţi la realizarea „fotografiilor pe sticlă" o ramură nouă a tehnicii fotografice (R. D a l t o n, 1943; S. S t o o k e y 1950).

2. *R ă ş i n i l e.* Răşinile sînt izogeluri de substanţe organice sau polimeri cu o structură compactă. Se deosebesc de geluri prin absenţa structurii capilare (poroase) şi a suprafeţei de separaţie libere (active), ca toate sistemele din aceeaşi categorie.

Se deosebesc răşini *naturale*, care sînt de obicei micromoleculare (de ex., colofoniul, şelacul, răşinile fosile, copalul) şi răşini *sintetice*, macromoleculare. Toate răşinile sînt în momentul formării lor corpuri amorfe, avînd aceleaşi comportări mecanice ca şi gelurile.

Procesul de formare a răşinilor, numit *rezinificare*, constă, de obicei, într-o reacţie chimică (de oxidare, polimerizare sau condensare) şi un proces fizic de *solidificare* în stare răşinoasă.

Rezinificarea lichidelor secretate de plante (balsamuri) constă într-o oxidare şi întărire a balsamului respectiv sub forma de răşină micromoleculară, bogată în uleiuri eterice, care se pot separa, cum se ştie, prin distilare (exemplu uleiul de terebentină al coniferelor). Răşinile sintetice iau naştere prin continuarea reacţiilor de polimerizare sau policondensare, ca şi gelurile. Starea răşinii rezultate prin întărirea produşilor macromoleculari depinde de structura moleculelor (monomerul) din care iau naştere (dipolmoment, asimetrie, masă

Scanned with OKEN Scanner

moleculară) care opresc (frînează) de obicei agitaţia termică a moleculelor mai înainte ca produsul format să fie cristalizat. Se formează astfel un *lichid în stare subrăcită*, care se întăreşte în mod treptat prin coborîrea temperaturii, fără a avea un punct determinat de solidificare.

Pe curba de răcire a răşinilor se pot distinge patru puncte caracteristice (fig. XI. 30). Intervalul cuprins între punctul T_f (temperatura de fluidizare) şi T_b (punctul de topire extern al transformării de speţa întîi (sau punct de „casanţă") este de obicei cu atît mai mare, cu cît răşina are o masă moleculară mai mare (curbele 1 şi 2).

La răşinile macromoleculare intervalul T_f—T_b este de 40—110°C şi cuprinde în plus un punct de transformare intermediar T_r, reprezentînd punctul de îngheţare al stării înalt elastice (sau starea de cauciuc). Prin răcirea topiturilor de polimeri din care iau naştere răşinile se imobilizează treptat (îngheaţă) grupele (segmentele) moleculei cu timp de relaxare (τ) din ce în ce mai mic conform relaţiei (A. K u h n, 1924):

$$\eta = 0{,}385\, E\tau, \qquad \text{(XI.18)}$$

unde E este modulul de elasticitate al răşinii.

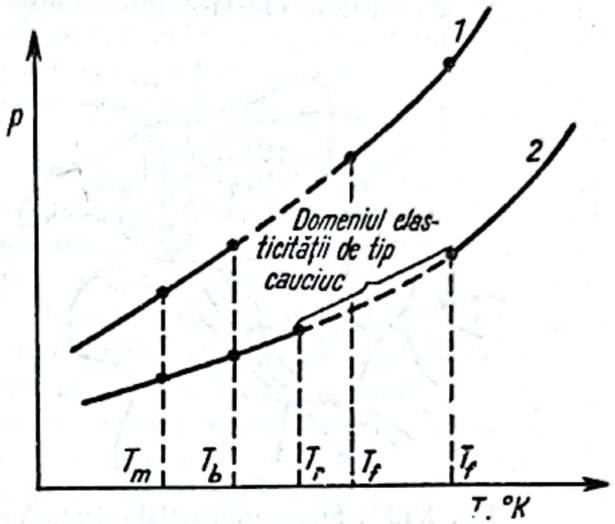


Fig. XI.30. Diagrama termică a unei răşini micromoleculare *1* şi macromoleculare *2* şi cele patru puncte caracteristice: T_f, T_r, T_b şi T_m (punctul de topire intern)

Răşinile posedă toate proprietăţile coloidale ale gelurilor, cu excepţia acelora care sînt legate de porozitate şi suprafaţa activă (adsorbţie, reacţii de contact etc.).

Totuşi nu există o linie de demarcaţie netă între aceste două clase de sisteme coloidale solide, astfel încît ele se confundă de foarte multe ori. Structura răşinilor este aceeaşi cu a produşilor solizi ai tuturor polimerilor. Se pot deosebi, din punct de vedere structural, răşini formate din macromolecule liniare, ramificate şi împîslite, Starea fizică în care se găsesc aceste răşini solide poate fi, de asemenea, şi cristalină. Starea cristalină a răşinilor se deosebeşte de starea cristalină obişnuită prin lipsa formei exterioare regulate geometric, prin dimensiunile foarte mici ale cristalelor (microcristale) şi prin timpul mult mai îndelungat în care se formează.

Sistemele cristaline în care cristalizează, de obicei, polimerii după un timp mai îndelungat sînt sistemul triclinic (poliamidele), monoclinic (alcoolul polivinilic), hexagonal (teflonul, polinitrilacrilul) şi rombic (polietilena).

Majoritatea polimerilor solizi sînt într-o stare solidă mixtă, şi anume cristalină şi amorfă (fig. XI. 31, *a*). Această capacitate de ordonare intermediară conferă răşinilor care au această structură o proprietate mecanică aparte, şi anume proprietatea de a fi rezistente la solicitări mai mari şi de a reacţiona elastic, în acelaşi timp.

Scanned with OKEN Scanner

Răşinile împîslite, cu o structură tridimensională (fig. XI. 31, *b*,) sînt totdeauna rigide şi nu au însuşirea de mai sus (exemplu răşinile fenol- şi cresol-formaldehidice). Din punct de vedere mecanic, răşinile pot fi deci, : *rigide*, *plastice* şi *elastice*.

Răşinile în starea elastică, reversibilă, sînt corpuri înalt elastice, cu o capacitate de alungire elastică, caracteristică acestor clase de răşini, cu totul deosebite de solidele elastice micromoleculare.

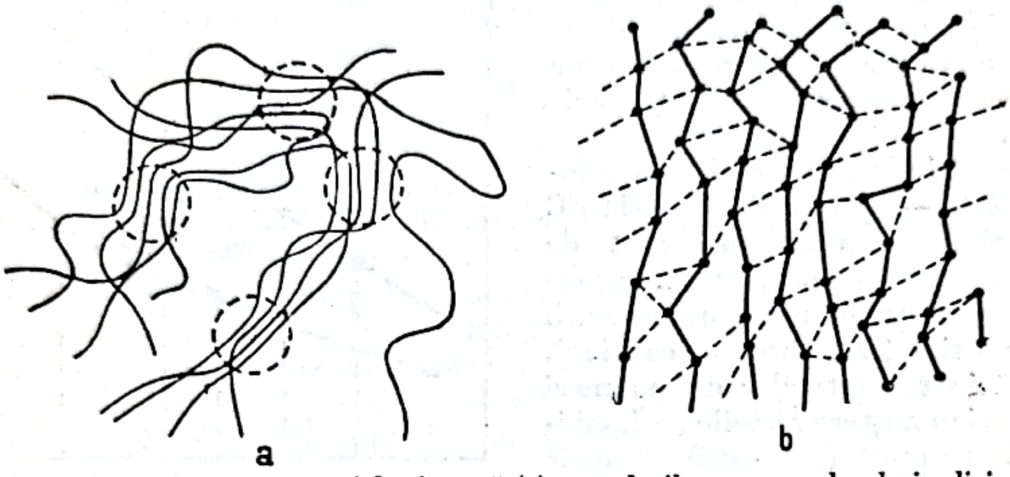


Fig. XI.31. Structura parţial orientată (*a*) a produşilor macromoleculari solizi (răşini) şi structura împîslită amorfă (*b*).

Plasticitatea şi elasticitatea răşinilor se explică pe baza schimbărilor de poziţie în reţeaua (cristalină) spaţială cu goluri moleculare determinate.

Răşinile în stare înalt elastică, se numesc *elastomeri* sau răşini în starea de „cauciuc".

Răşinile în starea de cauciuc se deosebesc de solidele elastice (H o o k e) printr-o capacitate de deformare de cîteva sute de ori mai mare şi prin variaţia inversă a modulului de elasticitate cu temperatura.

De aceea, întinderea adiabatică, înalt elastică a cauciucului decurge cu *degajare* de căldură. Această micşorare a energiei răşinilor este datorită, evident [conform relaţiei (II. 7) din Anexă] *micşorării* entropiei, ca urmare a cristalizării care se produce totdeauna la întinderea cauciucului.

Dacă E este tensiunea elastică şi dl — deformarea unui astfel de elastomer, atunci conform relaţiei (II. 4, Anexă) la p, t, v = const. se obţine :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S = E\ \mathrm{d}l$$

sau conform relaţiei (II. 8) :

$$\left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}l}\right)_T = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}l}\right)_T + T\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = E$$

şi deci

$$E = \frac{\partial U}{\partial l} + T\frac{\partial E}{\partial T} \qquad \text{(XI.19)}$$

Scanned with OKEN Scanner

care se mai scrie (cu condițiile de la început) și sub forma cunoscută din experiență :

$$E = b + aT \qquad \text{(XI.20)}$$

din care se vede că : 1) pentru $b \ll a$, $E \approx aT$, fiind datorit numai variației entropiei [deoarece în relația (XI.19), $dU/dl = 0$) și 2) pentru $b \gg a$, $E \approx b$ fiind datorit numai variației energiei interne (forțelor intermoleculare).

În primul caz, corpul respectiv, a cărui tensiune E variază foarte mult cu temperatura, se comportă ca un *gaz ideal*, pe cînd în cel de al doilea caz, se comportă ca un *solid ideal* (elastic), al cărui modul de elasticitate este totdeauna constant.

Rășinile care urmează relația generală (XI.20) sînt, deci, corpuri care se comportă din punct de vedere elastic ca și gazele, avînd o rezistență la rupere ca și solidele și o dilatare termică și compresibilitate ca a lichidelor. Aceasta nu înseamnă, bineînțeles, că rășinile sînt o „stare intermediară" între stările principale de agregare. Stadiul actual al teoriei structurii permite să se deosebească net rășinile de celelalte stări fizice, deși între stările coloide de rășină, gel, elastomer, plastomer, sticlă, mai continuă să se facă încă multe confuziuni.

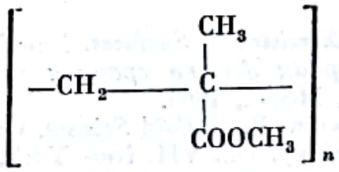
3. *Sticlele.* Sticlele sînt solide amorfe transparente, în stare de *lichid subrăcit*, ca și rășinile. O definiție mai largă a sticlelor, care să cuprindă și sticlele organice de polimeri, ar putea fi aceea de „rășini transparente". Problema sticlei, pe care D. I. Mendeleev a considerat-o, prima dată, ca un sistem coloid (A. A p p e n, 1953), este însă „una din cele mai complicate probleme nerezolvată nici pînă în momentul de față" (I. I. K i t a i g o r o d s k y, 1955).

În concepțiile actuale, starea sticloasă se consideră drept o stare nedefinită din punct de vedere chimic, avînd la bază o distribuție neregulată a tetraedrelor de SiO_4, sub forma unei succesiuni continue de mai multe faze (tetraedrele de SiO_4 fiind legate prin vîrfurile lor la nesfîrșit, în toată masa sticlei).

Această caracterizare generală, care s-ar putea extinde și la sticlele organice, explică calitativ transparența sticlei și proprietățile sale comune cu ale rășinilor, dar nu este nici ea suficientă.

Criteriile care se recomandă, de obicei, pentru caracterizarea sticlei sînt aceleași ca și pentru caracterizarea oricărei rășini amorfe : intervalul de înmuiere, casanță și instabilitatea (tendința de cristalizare sau de vitrifiere prin care sticla devine opacă).

Dintre sticlele macromoleculare organice, cea mai mare transparență o au sticlele de polistiren și, mai ales, cele de polimetacrilat de metil :



cunoscute și sub numele comercial de „lucit", stiplex (perpex).

Pentru a mări rezistența mecanică a sticlelor de rășini (sau a „rășinilor sticloase"), acestea trebuie orientate prin prelucrare termomecanică, ceea ce micșorează însă transparența și face rășinile respective opace (de ex., policlorura de vinil). Un produs polimer mai nou și care a fost găsit foarte rezistent în asemenea condiții este polietilen-tereftalatul (P. K o z l o v, 1959).

Scanned with OKEN Scanner

Transparența sticlelor de polimeri se reduce de obicei din cauza impurităților și a unor formațiuni cristaline voluminoase („sferoliți") care apar în masa sticlei, îndeosebi cu prilejul operațiilor termomecanice de orientare.

Pentru aprecierea cantitativă a acestor neomogenități ale materialelor transparente, măsurările fotometrice curente sînt firește, insuficiente.

P. Debye a propus, în acest scop, determinarea turbidității (τ) prin difuziunea laterală a luminii (efectul Tyndall).

Întrucît relațiile generale ale turbidității (R a y l e i g h, E i n s t e i n) sînt valabile numai pentru difuziunea pe particule mici ($d < \lambda/15$), autorii citați utilizează o funcție de difuziune suplimentară (η) menționată și în Cap. IV și ajunge la o relație diferită a turbidității (D e b y e și B u e c h e, 1949) de forma :

$$\tau = 32\,\pi^4\,\frac{\eta^2 d^3}{\varepsilon^2 \lambda^4}\cdot\left[\frac{(b+2)^2}{b^2(b+1)} - \frac{2\,(b+2)}{b^3}\,\lg(b+1)\right] \qquad \text{(XI.21)}$$

unde

$$b = 16\,\pi^2 d^2/\lambda^2.$$

Cu această relație se obține experimental, de exemplu pentru „lucit", valoarea :

$$\tau = 9{,}53\cdot 10^{-3}\ \text{cm}^{-1},$$

în timp ce pentru fluctuațiile termice ale densității se găsește pe baza relației Einstein (III. 27) :

$$\tau = 9\cdot 10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$$

o valoare care este, cum se vede, de circa 1 000 ori mai mică decît precedenta.

Pe baza acestei teorii, calculîndu-se extensiunea (mărimea) neomogenităților se găsește, pentru același produs, o valoare de $r = 225$ mμ, apropiată de aceea a dimensiunilor particulelor respective ($a = 280$ mμ), neomogenitățile fiind proporționale în general cu dimensiunile particulelor (macromoleculelor) rășinii studiate.

Metodele noi de studiu ale Chimiei coloizilor, permit, așadar, să se pătrundă mai adînc și în problema atît de veche și dificilă a sticlei, cu toate că, pentru moment, ea este încă departe de a fi fost pe deplin rezolvată.

BIBLIOGRAFIE

A d a m s o n, A. N. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Interscience, 1960.

А х м а т о в, А. С, *Молекулярная физука граничного трения*, Изд. физико-математической литературы, Моска, 1963.

A l e x a n d e r, A. E., J o h n s o n P. *Colloid Science*, Oxford, Clarendon Press, 1950.

A l e x a n d e r, J. *Colloid Chemistry*. vol. VII, New York, Reinhold, 1950.

A p p e n, A. A. *Concepții moderne asupra naturii sticlei*. An. rom.-sov., V, 1953 p. 85.

A v y, A. *Les Aérosols*. Paris, Dunod, 1956.

B e c h h o l d, H. *Kolloide in Biologie und Medizin*. Dresda, Steinkopff, 1920.

C a r s t e n s e n, B. *Schaumstoffe*. Garmisch-Partenkirchen, Moser Verlag, 1953.

D a v i e s, J. T., R i d e a l E. K. *Interfacial Phenomens*. 2, Ed. Londra, Academic Press, 1963.

D u c l a u x, J. *Colloides et Gels*. Paris, Gauthier, 1953.

E d e l m a n n, A. *Lehrbuch der Kolloidchemie*, Vol. I, Berlin, Verlag Wissensch., 1962.

Scanned with OKEN Scanner

Fischer, E. *Colloidal Dispersions*. New York, J. Willey, 1953.
Holzmüller, W., Altenburg K. *Physik der Kunststoffe*, Berlin, Akad. Verlag, 1961
Houwink, R. *Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie*. Dresda, Steinkopff, 1958.
Ialina, I. *Emulsiile şi aplicaţiile lor tehnice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
Iler, R. K. *The colloid Chemistry of Silica a. Silicates*. New York Cornell, 1955.
INCERC. *Materiale de polimeri în construcţie*. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
Kratki, O., Z. elektrochem., 1942 p. 587.
Kruyt, H. R., *Colloid Science*, 2 vol. New York, Elsevier, 1960.
Kitaigorodsky, A. I. *Ordine şi dezordine în lumea atomilor*, Bucureşti, Editura tehnică, 1956.
Lipatov, S. M., *Physikalische Chemie der Kolloide*, Berlin, Akad. Verlag, 1953.
Losev, I. P., Petrov G. S. *Chimia răşinilor sintetice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1954.
Mantell, C. L., *Adsorption*, New York, Mc Grow, 1951.
Manegold, E. *Schäumen*, Chem. u. Technik Verlag. Heidelberg, 1952.
Manegold, E., *Allg. u. angew. Kolloidkunde*, vol. II, Heidelberg, 1956, 1958.
Manegold, E. *Emulsionen*, Heidelberg, Chemie u. Technik Verlag, 1952.
Mc Bain, J. W. *Colloid Science*, Boston-New York, Heath & Co., 1950.
Meskat, W. Chem Ingen. Technik, **24**, 1952, p. 33.
Pattle, R. E. Chem. and Process Engeneer. 1955, p. 351
Pattle, R. E., Nature, **174**, 1954 p. 660.
Persoz B., *Introduction à l'étude de la réologie*, Paris, Dunod, 1960.
Песков Н. П. Александрова—Прейс, *Курс Колоидной Химии*, Москва, Госхимиздат, 1948.
Селудко А. *Коллоидна химия*, 2 Изд. наука и изкуства Софя, 1963.
Sheppard H. R. *Aerosols. Science and Tehnology*, New York, Interscience, 1961.
Sobotka H., *Monomolecular Layers*, Washington D. C., Symp. Amer. Assoc, for the Advancec of Sci., 1954.
Solacolu Ş. *Chimia fizică a silicaţilor tehnici*, Ed. Tehnică, Busurcşti, 1957.
Weiser H. *A textbook of Colloid Chemistry*, New York, J. Willey, 1956.
Zahar iasen W. H. J. Am. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 3841.

Scanned with OKEN Scanner

I. TEORIA CINETICĂ MOLECULARĂ

1. *Distribuția Maxvell* (frecvența distribuției sau densitatea probabilităților) a numărului de particule dN de viteză medie $\bar{v}$ ale unui sistem:

$$dN = N\sqrt{\frac{2m}{\pi\theta^3}} \cdot \exp -\frac{mv^2}{2\theta} \cdot \bar{v}^2\, dv = N\sqrt{\frac{2}{\pi(m\theta)^3}} \cdot e^{-P^2/2m\theta} \cdot P^2 \cdot dP, \qquad (I.1)$$

unde P, m și N reprezintă respectiv momentul cinetic ($P = mv$), masa și numărul moleculelor dintr-un mol, iar $\theta = \frac{RT}{N} = kT$.

2. *Numărul de molecule n_1 care străbat în unitatea de timp o suprafață ipotetică de 1 cm², normală pe direcția de mișcare* (n este numărul de molecule din unitatea de volum, iar p — presiunea în sistem):

$$n_1 = \frac{n}{2}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = 0{,}23\ p\left(\frac{3}{M}\frac{1}{RT}\right)^{1/2} N. \qquad (I.2)$$

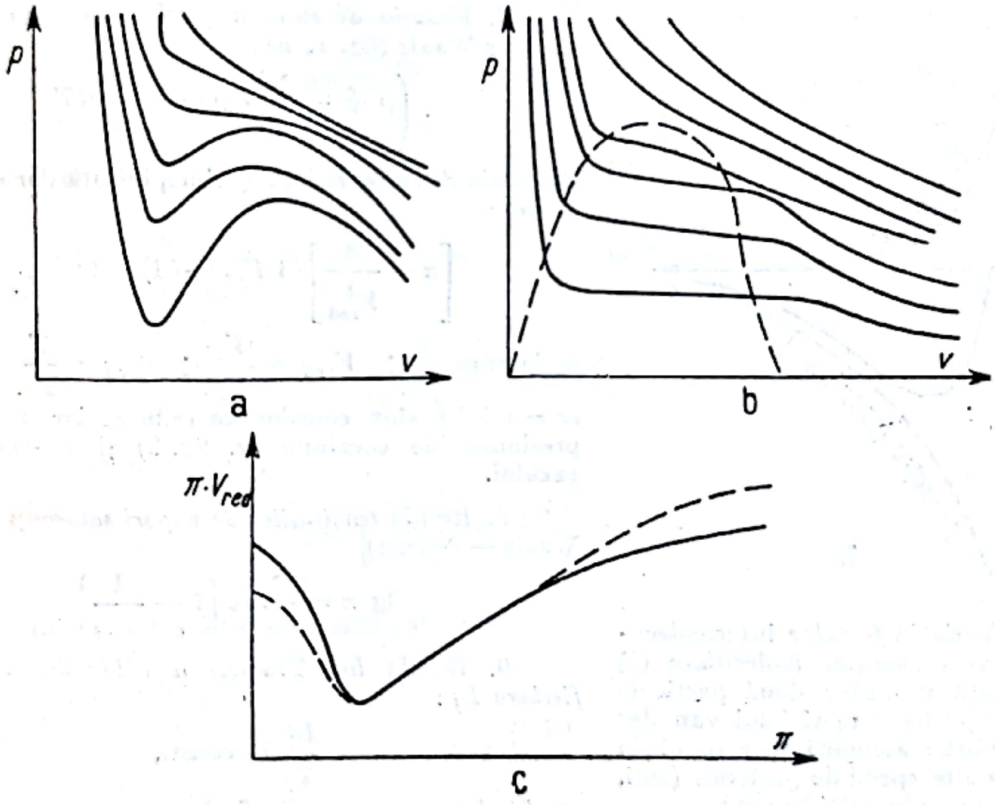


Fig. 1. Izotermele bioxidului de carbon calculate din ecuația (I. 7) (fig. *a*) și izotermele aceluiași gaz determinate experimental de Andrews (fig. *b*). Fig. *c* reprezintă variația produsului pV calculat după ecuația de stare redusă (I. 8) și valoarea aceluiași produs din datele experimentale (curba continuă).

Scanned with OKEN Scanner

3. *Lungimea drumului liber mijlociu molecular* λ:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{N\sqrt{2}\,\pi\delta^2} \text{ sau } \lambda_{cor} = \frac{\bar{v}}{N\sqrt{2}\,\pi\delta^2\left(1+\frac{C}{T}\right)}, \qquad (I.3)$$

unde C este constanta lui Sutherland, iar δ — diametrul secţiunii eficace a moleculelor.

4. *Legea lui Newton a curgerii laminare*:

$$F = -\eta s \cdot \frac{dv}{dx}, \qquad (I.4)$$

unde F este forţa de forfecare, η — coeficientul de frecare internă respectiv; iar dv/dx — gradientul vitezei pe direcţia x normală pe suprafaţa s.

5. *Relaţile dintre coeficientul de frecare intern şi celelalte caracteristici cinetice moleculare*:

$$\eta = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\lambda\cdot\rho = \frac{2\sqrt{mkT}}{3\pi^{3/2}\,\delta^2\,(1+C/T)}, \qquad (I.5)$$

ρ fiind densitatea în sistem.

6. *Energia cinetică moleculară* $\frac{mv^2}{2}$:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2} \qquad (I.6)$$

7. *Ecuaţia de stare a gazelor reale* sau izoterma van der Waals (fig. 1, *a*):

$$\left(p+\frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \qquad (I.7)$$

şi *ecuaţia de stare redusă* (principiul stărilor corespondente):

$$\left[\pi+\frac{3}{V_{red}^2}\right](3\,V_{red}-1) = 8\theta_{red}, \qquad (I.8)$$

unde $\pi = \frac{p}{p_{cr}}$; $V_{red} = \frac{V_M}{V_{cr}}$; $\theta_{red} = \frac{T}{T_{cr}}$ (indicele cr = critic) sînt coordonate reduse, iar a/V^2_M este presiunea de coeziune (v. fig. 2) şi b — covolumul gazului.

8. *Regula tensiunilor de vapori saturanţi* (van der Waals — Nernst)

$$\lg \pi = \text{const}\left(1-\frac{1}{\theta_{red}}\right) \qquad (I.9)$$

9. *Regula lui Trouton a căldurilor latente de fierbere* L_f:

$$\frac{L_f}{T_f} = \text{const.}, \qquad (I.10)$$

T_f fiind temperatura de fierbere.

10. *Regula lui Eötvös*:

$$\sigma V_M^{2/3} N^{1/3} = K\,[(T_{cr}-\tau)-T] \qquad (I.11)$$

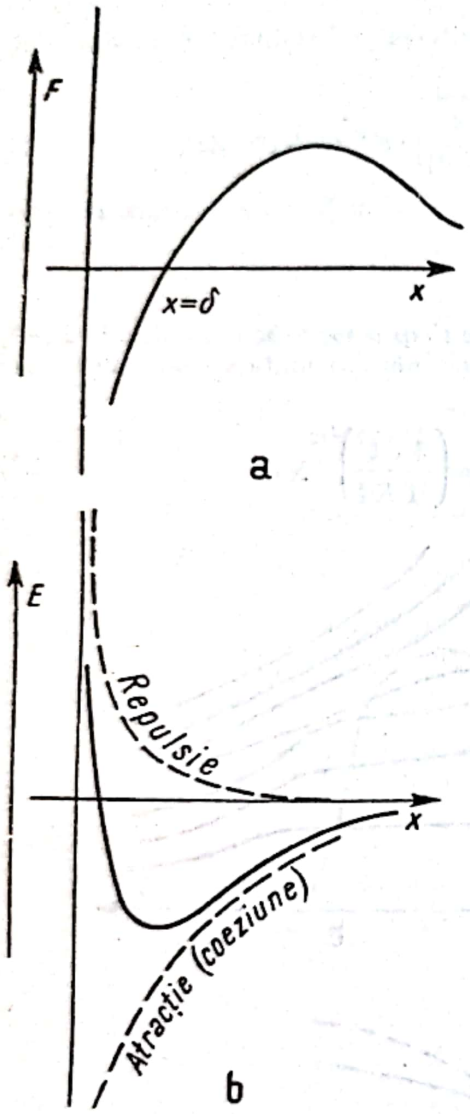


Fig. 2. Variaţia forţelor intermoleculare (*a*) şi a energiei moleculare (*b*) cu distanţa x dintre două particule calculate pe baza teoriei lui van der Waals. Curbe asemănătoare se obţin şi pentru alte specii de particule (ioni, particule coloide etc.).

Curbele întrerupte reprezintă variaţiile separate ale energiei de atracţie (coeziune) şi de respingere.

unde τ este o corecţie de temperatură, σ este tensiunea superficială şi produsul:

$$\sigma \cdot V_M^{2/3} \cdot N^{1/3} = E_\delta$$

este energia Eötvös sau energia superficială molară.

11. *Regula paracorului* (Sugden):

$$\frac{M\sigma^{1/4}}{\rho} = V_M \sigma^{1/4} = P \qquad \text{(I.12)}$$

II. TERMODINAMICA

a. Principiul întîi al termodinamicii

1. *Valorile funcţiilor termodinamice* W (lucrul mecanic), U (energia internă) şi H (entalpia sau căldura Q), într-o transformare respectiv, izotermă, izocoră, adiabatică şi izobară, stabilite pe baza principiului întîi, sînt următoarele:

Parametrul constant / Funcţia termodinamică	T = const. (izotermă)	V = const. (izocoră)	Q = const. (adiabatică)	p = const. (izobară)
$U =$	0	Q	W	$H + W$
$W =$	$Q = RT\ln\frac{p_2}{p_1}$	0	$U = \int c_V \, dT$	$RT\ln(V_2/V_1)$
$H(Q) =$	W	$U = c_V \, dT$	0	$c_p dT$

(indicii 1 şi 2 se referă la starea iniţială şi finală a transformării).

2. *Căldurile specifice*:

la volum constant (c_V):

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial U}{\partial T}; \qquad \text{(II.1)}$$

la presiune constantă:

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_V + R. \qquad \text{(II.2)}$$

b. Principiul al doilea al termodinamicii

1. *Ecuaţia entropiei*:

$$S = \oint \frac{dQ}{T}. \qquad \text{(II.3)}$$

2. *Entalpia liberă* F sau energia liberă la presiune constantă (potenţial termodinamic Gibbs):

$$F = H - TS. \qquad \text{(II.4)}$$

Scanned with OKEN Scanner

3. *Potențial termodinamic la volum constant A* (Helmholz):

$$A = U - TS. \tag{II.5}$$

Întrucît lucrul furnizat de transformările reversibile este, conform principiului întîi, lucrul maxim ($W_{rev} \geqslant W_{irev}$) energia liberă, în orice transformare naturală, urmează relația:

$$\mathrm{d}F \text{ (sau } \mathrm{d}A) \leqslant 0. \tag{II.6}$$

4. *Echilibrul* oricărui sistem se definește atunci prin minimul uneia dintre funcțiile de stare caracteristice:

$$(\mathrm{d}F)_{p,T} = 0;\ (\mathrm{d}A)_{V,T} = 0;\ (\mathrm{d}H)_{S,p} = 0;\ (\mathrm{d}U)_{S,V} = 0. \tag{II.7}$$

5. *Ecuațiile Gibbs-Helmholz* care exprimă simultan ambele principii termodinamice:

$$F = H + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \qquad A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \tag{II.8}$$

6. *Ecuația* termodinamică a echilibrului schimbărilor de stare ($\mathrm{d}F_1 = \mathrm{d}F_2$), sau ecuația *Clapeyron-Clausius*:

$$\Delta H_{(1,2)} = RT^2 \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial T}. \tag{II.9}$$

c. Termodinamica chimică

1. *Potențialul chimic* μ este: „creșterea energiei unei faze date, la creșterea cu o unitate a numărului de moli" sau „valoarea parțial molară a entalpiei libere", adică pentru un component i al unui sistem (amestec):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_1\ldots(i-1)}, \tag{II.10}$$

n_i fiind numărul de moli de specia i.

Întrucît prin definiție, în acest caz, $\mathrm{d}F = p\mathrm{d}V$ se deduce, pentru amestecurile oarecare (ideale sau neideale):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a, \tag{II.11}$$

unde prin definiție μ_0 este potențialul chimic standard și

$$a = \gamma c \text{ sau } f = \gamma p, \tag{II.12}$$

a fiind activitatea, f — fugacitatea (gazelor reale) și γ — coeficientul de activitate sau de fugacitate.

În sistemele polifazice, condiția generală de echilibru termodinamic se scrie (i = numărul fazelor):

$$\mu_1 = \mu_2 = \ldots = \mu_i. \tag{II.13}$$

2. *Ecuația Gibbs-Duhem* (la p = const, T = const):

$$\Sigma(n_i \mathrm{d}Y_i) = n_1\,\mathrm{d}Y_1 + \ldots + n_i\,\mathrm{d}Y_i = 0, \tag{II.14}$$

unde $Y_i = \dfrac{\partial y}{\partial n}$ sau valoarea parțial molară a unei funcții de stare caracteristice (y) care depinde de concentrațiile molare ale componentelor sistemului, adică $y = f(n_1, \ldots, n_i)$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un sistem cu două componente, relația (II.14) se scrie mai simplu (v. și fig. 3):

$$x_1 \, dY_1 + (1 - x_1) \, dY_2 = 0$$

unde $x_{1,2}$ sînt *fracțiile molare* definite prin relația:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \tag{II.15}$$

3. *Legile generalizate ale amestecurilor ideale*:

— legea lui Henry [1])

— legea lui Raoult

$$\left.\begin{aligned} a_i &= \text{const } x_i; \\ a_i &= x_i. \end{aligned}\right\} \tag{II.16}$$

Legea generalizată a lui Henry se aplică solvatului, fiind valabilă la concentrații foarte mici de solvat ($x_i \to 0$), legea lui Raoult se aplică dizolvantului ($x_i \to 1$).

4. *Identitățile termodinamice* rezultate din relațiile precedente:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n} = V; \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}\right)_{p,n} = H$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$$

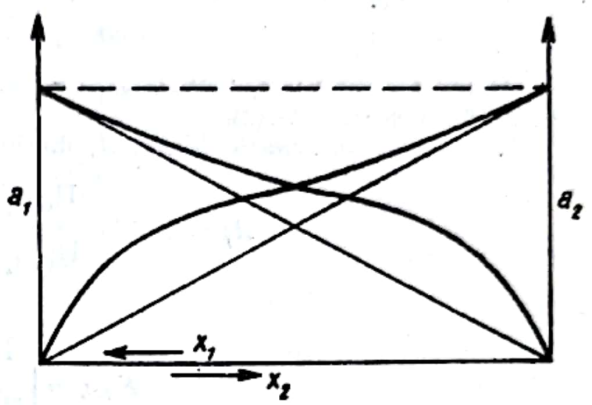


Fig. 3. Variația activității componentelor unui amestec binar (a_1, a_2) cu fracțiile molare respective (x_1, x_2), calculată pe baza ecuațiilor (II.14) și (II.11). Curbele se apropie de forma liniară, prevăzută de relațiile (IV.16), numai în domeniile de idealitate: $x_1 \to 0$ și $x_1 \to 1$.

și

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -p; \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{H}{T^2} \text{ etc.} \tag{II.17}$$

Notînd cu ΔX_{id} diferența dintre valoarea unei funcții caracteristice a componentului i pur și valoarea aceleiași funcții în amestec (soluție) ideală, se obține:

$$\Delta F_{id} = \Delta H_{id} - T\Delta S_{id} = -T\Delta S_{id} = RT\Sigma (n_i \ln x_i)$$

$$\Delta \mu_{id} = RT \ln x_i$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial (\mu_{id}/T)}{\partial (1/T)}\right)_{p,n} &= \Delta H_{id} = 0 \\ \left(\frac{\partial \mu_{id}}{\partial p}\right)_{T,n} &= \Delta V_{id} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{II.18}$$

care arată că, în amestecurile ideale, căldura de amestec și variația de volum corespunzătoare sînt continuu egale cu zero.

---

[1]) Legea lui Henry pentru soluțiile de gaze: $c = \text{const } p$ și legea lui Raoult pentru soluții ideale: $\Delta T_f = \text{const. } n$.

Scanned with OKEN Scanner

Reciproca acestei propoziții nefiind întotdeauna adevărate, se definesc în termodinamica chimică următoarele patru feluri de amestecuri:

1) ideale	$\Delta H = 0$	$\Delta S^{(E)} = 0$	(II.19)
2) atermice	$\Delta H = 0$	$\Delta S^{(E)} \neq 0$	
3) regulate sau simple	$\Delta H \neq 0$	$\Delta S^{(E)} = 0$	
4) generale	$\Delta H \neq 0$	$\Delta S^{(E)} \neq 0$	

unde indicele superior E simbolizează o „funcție de exces", fie de exemplu excesul entropiei:

$$\Delta S^{(E)} = \Delta S_{real} - \Delta S_{id} \tag{II.20}$$

În cazul entalpiei H, indicele superior E poate fi omis, deoarece ΔH_{id} este totdeauna zero, conform relației (II.18).

5. *Afinitatea unei reacții chimice* A_f dintre m reactanți (A), formînd n produși (B):

$$A_f = RT \ln \frac{\Pi(a_{B_i})^{n_i}}{\Pi(a_{A_i})^{m_i}} - RT \ln K_{ech}$$

unde

$$K_{ech} = \left[\frac{\Pi(a_{B_i})^{n_i}}{\Pi(a_{A_i})^{m_i}}\right]_{ech} \tag{II.21}$$

este constanta de echilibru a reacției.

d. Termodinamica statistică

1. *Greutatea statistică.* Energia totală E a unui sistem format dintr-un număr foarte mare de particule, aflate în i stări diferite de aceeași energie E_i, fiecare, se scrie în baza principiului aditivității energiei:

$$E = g_i \cdot E_i \tag{II.22}$$

unde g_i este numărul particulelor de aceeași energie sau „greutatea statistică".

Energia E_i a unei stări i trebuie să satisfacă condiției cuantice fundamentale:

$$E_i = -\frac{2\pi^2 m_e e^2 \cdot e_n^2}{n^2 h^2}, \tag{II.23}$$

unde e este sarcina electronului; e_n — sarcina nucleului; m_e — masa electronului; h — constanta lui Planck și n este un număr întreg (numărul cuantic principal). E_i este dat de soluțiile funcțiilor proprii (ecuației de undă) Schrödinger din mecanica cuantică.

2. *Distribuțiile statistice.* În baza teoremei înmulțirii probabilităților, probabilitatea $\mathfrak{L}$ ca un sistem statistic de energie $(E_1 + E_2)$ să fie format din două subsisteme de energie E_1 și E_2 este:

$$\mathfrak{L}(E_1 + E_2) = \mathfrak{L}(E_1)\,\mathfrak{L}(E_2)$$

și deci în general

$$\mathfrak{L}(E_1) = Ae^{-K \cdot E_1} \tag{II.24}$$

(A și K fiind constante) sau: „distribuția probabilităților sistemelor statistice este dată totdeauna de o funcție exponențială" [1]).

---

[1]) Deoarece numai pentru această formă a probabilității, probabilitatea sistemului de energie $(E_1 + E_2)$ este egală cu produsul probabilității subsistemelor de energii E_1 și E_2.

Scanned with OKEN Scanner

3. *Probabilitatea termodinamică* (Boltzmann) reprezintă numărul total al posibilităţilor de realizare a distribuţiei celei mai probabile, sau :

$$\mathfrak{Z} = f(E_i)\, g_i \tag{II.25}$$

4. *Distribuţia Boltzmann* sau distribuţia gravitaţională are forma *ecuaţiei hipsometrice* (Halley-Laplace) :

$$d\mathfrak{Z} = \text{const} \cdot e^{-mgx/kT}\, dx,$$

unde m este masa unei particule, g — acceleraţia căderii libere şi x înălţimea.

Valoarea constantei din această relaţie se deduce din condiţia de normare a probabilităţilor ;

$$\Sigma\mathfrak{Z} = N$$

(N fiind numărul total de particule) de unde rezultă :

$$d\mathfrak{Z} = \frac{e^{-E_i/kT} \cdot dx}{\int e^{-E_i/kT} \cdot dx}. \tag{II.26}$$

Integrala de la numitor, numită şi *suma stărilor* sau funcţia de repartiţie, se mai scrie sub forma :

$$\int e^{-E_i/kT} \cdot dx = \sum_i e^{-E_i/kT} = \Omega \tag{II.27}$$

cu care ecuaţia (II.26) se poate scrie din nou :

$$N_i = \frac{N \cdot e^{-E_i/kT}}{\Omega} \tag{II.28}$$

(N_i fiind numărul particulelor de aceeaşi energie E_i) de unde, pentru două distribuţii diferite (1 şi 2), rezultă

$$N_2 = N_1 \cdot e^{-\Delta E_i/kT} \tag{II.29}$$

sau *legea de distribuţie Boltzmann.*

5. *Distribuţia canonică şi alte distribuţii.* Ecuaţia (II.28) se mai scrie, de asemenea, ţinînd seamă de *greutatea statistică* şi sub forma :

$$\mathfrak{Z}_i = g_{E_i} \cdot e^{-E_i/kT} \;/\; \Sigma g_{E_i} \cdot e^{-E_i/kT}, \tag{II.30}$$

sau

$$\mathfrak{Z}_i = \frac{g_{E_i} \cdot e^{-E_i/kT}}{\Omega}$$

cunoscută şi sub numele de *distribuţie canonică* sau *distribuţia lui Gibbs* (g_{E_i} reprezintă greutatea statistică corespunzătoare particulelor de energie E_i).

Ţinînd seamă de numerele cuantice interne (de spin) ale particulelor unui sistem, se stabilesc încă două distribuţii statistice :

$$\mathfrak{Z} = \frac{g_i}{e^{(E_i-\mu)/kT} + 1} \tag{II.31}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau distribuția *Fermi-Dirac*, și

$$\mathfrak{N} = \frac{g_i}{e^{(E_i-\mu)/kT}-1} \tag{II.32}$$

sau distribuția *Bose-Einstein*, prin care se definește statistic potențialul chimic termodinamic μ și temperatura termodinamică sau statistică $kT = \theta$.

6. *Ecuațiile statistice ale funcțiilor termodinamice.* Din relația de definiție a sumei stărilor (II.27) se deduce pentru cazul cînd energia medie a sistemului este însăși energia liberă (F):

$$F = -kT \ln \Omega \tag{II.33}$$

și în baza identităților (II.17):

$$S = k \ln \Omega \tag{II.34}$$

sau *ecuația Boltzmann a entropiei.* Relațiile (II.33) și (II.34) sînt cele mai importante din termodinamica statistică, făcînd legătura acesteia cu termodinamica clasică. În baza identităților asemănătoare relației (II.17):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{u,v} = -\frac{\mu_i}{T}$$

se pot calcula statistic toate valorile funcțiilor termodinamice, din relațiile (II.33) și (II.34) (v. aplicațiile acestor relații la calculul potențialului termodinamic al amestecurilor în Cap. IX).

În aceste calcule se aplică, pentru simplificare, *aproximațiile Stirling* ale calculului cu numere foarte mari:

a) prima formulă Stirling:

$$\ln (N!) = N \ln\left(\frac{N}{e}\right) \tag{II.35}$$

și

b) a doua formulă Stirling:

$$\ln (N!) = \ln \left[(2\pi N)^{1/2} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N\right]$$

7. *Echilibrul fazelor.* Condiția de echilibru statistic al unui sistem eterogen format din i faze se scrie:

$$\mu_1 (p,\theta) = \mu_2 (p,\theta) = \ldots = \mu_i (p,\theta) \tag{II.36}$$

care se deduce din condiția de minim (II.6) a potențialului termodinamic $F(\mu)$.

Echilibrul a trei faze, cum sînt cele trei stări fizice principale ale unui corp, se reprezintă prin trei curbe de echilibru bifazic care se intersectează conform relației (II.36) într-un același punct numit punct triplu (fig. 4).

Între numărul fazelor f ale unui sistem eterogen și numărul componentelor independente $n' = n - r$ (r fiind numărul de reacții care pot avea loc între cele n componente reale) este relația generală, numită *regula fazelor* (Gibbs):

$$f + l = n' + 2, \tag{II.37}$$

unde l este *varianța* sau numărul gradelor de libertate ale sistemului. Relația (II.37) se deduce scriind condiția generală de echilibru (II.36) pentru toate componentele fiecărei faze a sistemului, pe baza condițiilor de *compatibilitate* din teoria ecuațiilor.

Ecuația termodinamică statistică a schimbărilor de stare (Clausius-Clapeyron):

$$\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{\theta \Delta V} \tag{II.38}$$

sau $d \ln p / d \ln \theta \approx Q/\theta$ (Q este căldura latentă și ΔV — variația de volum).

Scanned with OKEN Scanner

Schimbările de stare, caracterizate numai prin discontinuitatea derivatelor funcțiilor de stare, se numesc *schimbări de stare de ordin superior.*

Schimbările de stare de ordinul al doilea sînt caracterizate (L a n d a u) prin relațiile:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta \cdot \frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta \cdot \frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$$

de unde, în baza identităților,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \text{ și } \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p = \frac{c_p}{\theta}$$

se deduce condiția generală de echilibru a schimbărilor de ordinul al doilea:

$$c_p = \theta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)^2 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta \qquad \text{(II.39)}$$

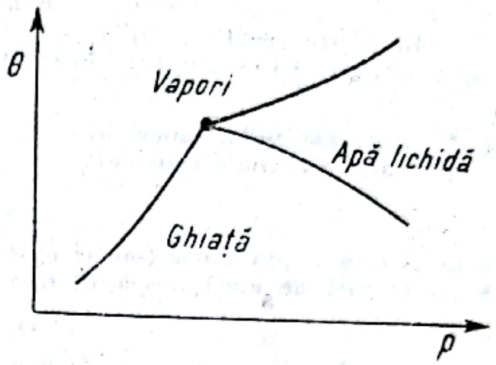


Fig. 4. Punctul triplu al apei din planul p, θ.

sau: „schimbările de stare de ordinul al doilea sînt însoțite de discontinuitățile căldurii specifice și compresibilității" (Kompaneiеț).

III. OPTICA

a. Fotometrie

Relațiile dintre fluxul total (Φ), intensitatea luminoasă (I), unghiul solid (Ω), suprafața (s), radianța (R) și strălucirea (B):

$$I = d\Phi/d\Omega \text{ sau } \Phi = \iint I\,d\Omega \qquad \text{(III.1)}$$

$$R = d\Phi/ds \text{ și } B = dI/ds = R/\pi \qquad \text{(III.2)}$$

b. Refractometrie

Relațiile dintre indicii de refracție absoluți (n_i) indicele relativ (n), viteza luminii în vid (c) sau în diferite medii (c_i) de permitivitate electrică (ε) și magnetică (μ):

$$n = \sin i/\sin r = c_1/c_2 = n_2/n_1 \qquad \text{(III.3)}$$

$$v = c/\sqrt{\mu\cdot\varepsilon} = c/n. \qquad \text{(III.4)}$$

Relațiile refracției moleculare (R_m) și polarizării (P_M) moleculare (Clausius-Mossotti și Lorentz-Lorentz):

$$R_M = P_M = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi\cdot N\cdot\alpha \qquad \text{(III.5)}$$

unde M este greutatea moleculară; ρ — densitatea; α — polarizabilitatea substanței.

c. Refracția amestecurilor (R_i)

Se determină din refracțiile componentelor (R_1, R_2), fracțiile molare ($x_{1,2}$), volumul (V) și numărul de particule al dispersoidului ($N_0 = 1/V$):

$$R_{12} = x_1R_1 + x_2R_2 = \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+\varepsilon_0} = \frac{4}{3}\pi N_0\alpha$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde (Rayleigh):

$$\alpha = \frac{3\,(n^2 - n_0^2)}{4\pi\,(n^2 + 2n_0^2)}\,V \qquad \text{(III.6)}$$

În aceste ecuații ε_0 și n_0 sînt permitivitatea și indicele de refracție al dizolvantului, iar ε și n, aceleași caracteristici în cazul amestecului.

d. Ecuațiile oscilațiilor luminoase (mișcarea oscilatorie armonică)

$$1)\ y = A\ \sin\,(\omega t - kx) \qquad \text{(III.7)}$$

unde A este amplitudinea (sau elongația maximă x); $t\omega$ (timp × pulsație) este faza mișcării și kx (număr de undă × spațiu) este faza inițială (la $t = 0$) a aceleiași mișcări.

$$2)\ \omega/2\pi = v/\lambda = 1/T = \nu \qquad \text{(III.8)}$$

unde: ν, v, λ și T sînt respectiv frecvența, viteza, lungimea de undă și perioada de oscilație.

Ecuația energiei de vibrație ($W = W_{pot} + W_{cin}$):

$$W = \frac{mv^2}{2} + \int m \cdot \gamma \cdot dx = 2\pi^2\, m^2 A^2\, \nu^2 \qquad \text{(III.9)}$$

și densitatea de energie (energia transportată de unde în unitatea de volum):

$$W_0 = 2\pi^2 \cdot \rho^2 \cdot A^2 \cdot \nu^2. \qquad \text{(III.10)}$$

Vitezele de propagare a unei oscilații, transversale (V_T) sau longitudinale (V_L), în medii de densitate ρ, compresibilitate $\beta\ (= 1/E)$ și modulul de elasticitate E, sub acțiunea tensiunii mecanice $T\ (= F/s)$, care produce deformarea $\Delta l\ (= l\,E/T)$:

$$V_T = \sqrt{T/\rho} \qquad \text{(III.11)}$$

$$V_L = \sqrt{E/\rho} \quad \text{sau} \quad = \sqrt{\frac{1}{\beta\rho}}\,. \qquad \text{(III.12)}$$

Unghiul (sau diferența) de fază φ a două oscilații de aceeași fază și lungime de undă:

$$\varphi = k\,(x' - x) = \omega t - kx - \omega t + kx'$$

unde diferența:

$$x' - x = \delta$$

este diferența de drum geometric, iar diferența:

$$n'x' - nx = \delta' \qquad \text{(III.13)}$$

este diferența de drum optic în mediile de indici n, n'.

La reflexia pe un mediu mai dens, lumina reflectată ia naștere în punctul de incidență: (unde $A = 0$), conform principiului lui Huygens și pentru suma celor două amplitudini (a) rezultă:

$$A^2 = 2a^2 + 2a^2 \cdot \cos^2 \varphi = 4a^2 \cdot \cos^2 (\varphi/2) = 0 \qquad \text{(III.14)}$$

sau: $\varphi = \pi$ și reflexia se face cu un defazaj π (sau $\lambda/2$).

IV. ELECTRICITATEA ȘI ELECTROCHIMIA

a. Conductibilitatea soluțiilor de electroliți

1. *Legile lui Kohlrausch ale conductibilității echivalente și migrației independente*:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt{c} \qquad \text{(IV.1)}$$

$$\Lambda_\infty = \Lambda_- + \Lambda_+ \qquad \text{(IV.2)}$$

(a fiind o constantă) unde Λ_∞ este conductibilitatea la diluție infinită ($c = 0$).

Scanned with OKEN Scanner

Între vitezele de migrare ale celor doi ioni (u şi v) şi numerele de transport (n_- şi n_+) sînt prin definiţie relaţiile:

$$n_+ + n_- = 1;\ n_+ = \frac{u}{u+v} \text{ şi } n_- = \frac{v}{u+v}. \tag{IV.3}$$

2. *Gradul de disociere* (α) urmează, la soluţii foarte diluate, *legea diluţiei* (Ostwald):

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K \tag{IV.4}$$

şi relaţia (Arrhenius):

$$\alpha = \frac{\Upsilon}{\Upsilon_\infty} \tag{IV.5}$$

3. *Regula Walden-Pissarjevski*:

$$\Lambda \cdot \eta_i = \text{const} \tag{IV.6}$$

(produsul dintre viscozitatea η şi conductibilitatea Λ este independent de temperatură).

4. *Ecuaţia lui Poisson. Tăria ionică.* Între Laplacianul potenţialului ($\Delta\psi$) şi densitatea electrică spaţială (ρ_V) este ecuaţia fundamentală a lui Poisson:

$$\Delta\psi = -4\pi\rho_V/\varepsilon. \tag{IV.7}$$

Pe baza acestei ecuaţii şi a legii lui Boltzmann se deduc, între ψ, ρ, numărul şi sarcina ionilor (n, ze), ecuaţiile electroliţilor tari (Debye-Hückel):

$$\rho = 2n_0 \cdot ze \operatorname{sh}(ze\ \psi/kT) \approx -\frac{2n\ e^2\ z^2\ \psi}{kT} \tag{IV.8}$$

[(n_0 fiind numărul particulelor care disociază (iniţiale)] şi

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-\chi x} \tag{IV.9}$$

unde

$$1/\chi = \sqrt{\frac{\varepsilon\ kT}{4\pi e^2} / \Sigma N_i\ z_i^2} \tag{IV.10}$$

$1/\chi$ are valoarea particulară a distanţei x la care $\psi = \psi_0/e$, fiind denumit şi raza norului ionic (grosimea stratului compensator, electrostatic).

Pentru apă, $1/\chi$ este

$$1/\chi = \frac{-4{,}31 \cdot 10^{-8}}{\left(\sum_i c_i \cdot z_i^2\right)^{1/2}} \text{ [cm]}$$

unde

$$\frac{1}{2}\sum (c_i\ z_i^2) = J = \text{tăria ionică}. \tag{IV.11}$$

La trecerea curentului electric printr-o soluţie, asupra „norului ionic" se exercită forţa de relaxare f_r şi forţa electroforetică f_{ef} (v. fig. 5):

$$\left.\begin{aligned} f_r &= \frac{e^2\ z_i}{6\varepsilon\ kT} V\ w \\ f_{ef} &= \frac{e\ z_i\ \chi}{6\pi\eta} V f_i \end{aligned}\right\} \tag{IV.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde V este gradientul de potențial; f_i — coeficientul de frecare (al ionilor de specia i) și w are valoarea:

$$w = (z_+)(z_-) \cdot \frac{2q}{1 + q^{1/2}} \quad \text{cu} \quad q = \frac{z_+ z_-}{(z_+) + (z_-)} \cdot \frac{\Lambda_- - \Lambda_+}{z_+ \Lambda_- + z_- \Lambda_+},$$

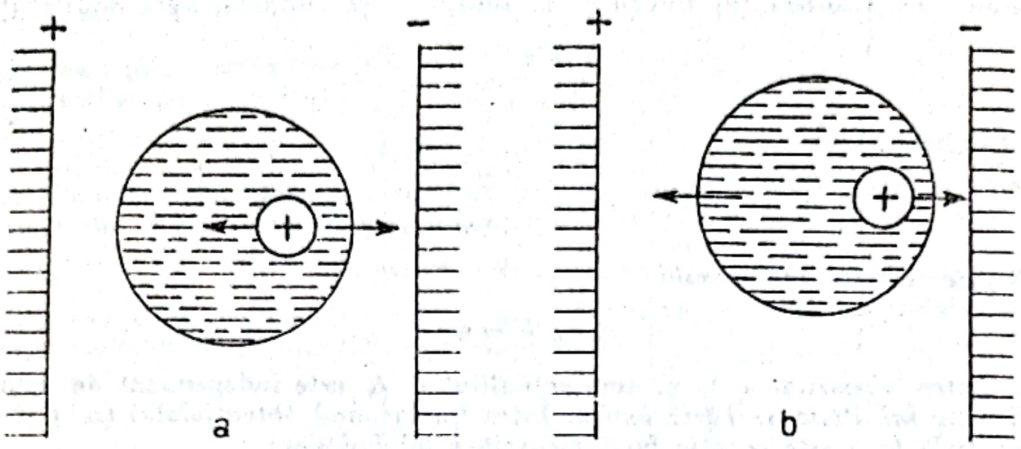


Fig. 5. Efecte secundare ale norului ionic:
a — acțiunea de frînare a norului ionic asupra *ionului* respectiv (efectul de relaxare);
b — acțiunea de frînare a electrodului opus asupra *norului* aceluiaș ion (efectul electroforetic).

Cu aceste valori se deduce și ecuația (Debye, Hückel, Onsager):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (A + B\,\Lambda_\infty)\sqrt{c} \tag{IV.13}$$

unde:

$$A = \frac{82{,}4}{(\varepsilon T)^{1/2}\,\eta} \text{ și } B = \frac{8{,}2 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

b. **Potențialul electric:**

1. *Definiție.* Lucrul electric:

$$W_{el} = K\,Q\,V \sim Kq\frac{q'}{d} = Fd \tag{IV.14}$$

unde V este potențialul: Q, sarcina și F este dat de relația:

$$F = K\frac{qq'}{d^2} \tag{IV.15}$$

sau legea lui Coulomb (d este distanța dintre sarcinile de semn contrar q,q').

Potențialul V este: „o funcție scalară de loc al cărei gradient negativ este egal cu intensitatea cîmpului respectiv":

$$\vec{E} = -\,\text{grad}\ V \tag{IV.16}$$

Potențialul real de electroliză (E) este dat, conform legii lui Ohm, de intensitatea (i), rezistența (R), tensiunea la borne (E_v) și potențialul de depolarizare (E_d) conform relațiilor:

$$i = \frac{E + E_d}{R} = \frac{E_v}{R}. \tag{IV.17}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din relaţiile (IV.14 — IV.16) se deduce:

$$\int dW = \int E \cdot dl = -\int dV = -V + \text{const.} \qquad \text{(IV.18)}$$

sau V este „lucrul mecanic al forţei E", pe distanţa l, fiind o diferenţială totală exactă, care nu depinde de drumul forţei.

2. *Tipurile de potenţial.* La contactul dintre două faze iau naştere următoarele potenţiale principale deosebite (v. şi fig. 6):

— *potenţialul Volta* (ψ) sau potenţialul de contact;

— *potenţialul Galvani* (Φ) sau potenţialul interfazic;

— *potenţialul superficial* (V_s):

$$V_s = \Phi - \psi \qquad \text{(IV.19)}$$

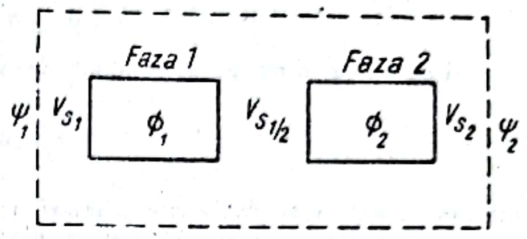


Fig. 6. Potenţialele ψ şi Φ şi V_s.

şi

— *potenţialul electrochimic* sau electrotermodinamic;

$$\mu_{el} = \mu + z \mathcal{F} \Phi. \qquad \text{(IV.20)}$$

Potenţialul electrochimic este caracteristic elementelor chimice ca şi „potenţialul de ionizare" sau „funcţia de lucru termoionică".

c. Capacitatea electrică a unui condensator

Capacitatea unui condensator este dat de relaţia:

$$C = \frac{Q \cdot \varepsilon}{V}, \qquad \text{(IV.21)}$$

unde ε este permitivitatea dielectrului condensatorului.

d. Curentul alternativ

În cazul unui condensator străbătut de un curent alternativ, curentul este în avans şi tensiunea se întîrzie cu $\pi/4$ (din cauza încărcării condensatorului).

Tensiunea totală (V) a unui circuit format dintr-o rezistenţă ohmică (R) şi una inductivă (bobină) legate în serie, se compune din tensiunile induse respective (V_R şi V_L) astfel:

$$V = \sqrt{V_R^2 + V_L^2} = I\sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \qquad \text{(IV.22)}$$

rezistenţa totală Z, numită *impedanţă*, fiind:

$$Z = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \qquad \text{(IV.23)}$$

unde ωL este rezistenţa inductivă sau *reactanţa* bobinei.
Defazajul (φ) al aceluiaşi circuit (dintre V şi I) urmează relaţia:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{V_L}{V_R} = \frac{I\omega L}{RI} = \frac{\omega L}{R} \qquad \text{(IV.24)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Impedanța și defazajul unui circuit format dintr-o capacitate și o rezistență ohmică, legate în serie (sau un condensator cu dielectric) sînt date de relația :

$$Z = \frac{1}{\sqrt{(1/R)^2 + (\omega C)^2}}$$

și

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega R C. \qquad \text{(IV.25)}$$

Unghiul φ fiind prea apropiat de 90°, se consideră complementul său δ și mărimea :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega RC}, \qquad \text{(IV.26)}$$

numită unghi sau *factor de pierderi dielectrice.*

Impedanța unui sistem format din toate cele trei feluri de rezistențe, legate în serie este :

$$Z = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2} \qquad \text{(IV.27)}$$

Un sistem în care $\omega L = 1/\omega C$ are o intensitate maximă, dependentă numai de rezistența ohmică (fără de defazaj), se numește circuit de rezonanță. Într-un asemenea sistem. scurtcircuitat, curentul oscilează și după oprire, numindu-se și „circuit oscilant închis" (oscilațiile circuitului deschis au frecvențe foarte mari, dar putere mult mai mică).

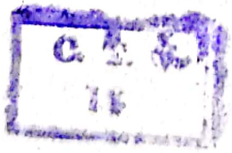
Scanned with OKEN Scanner

CONTROL ȘTIINȚIFIC : Conf. CHIFU E.

Redactor responsabil : BRĂDESCU JEAN
Tehnoredactor : LECA GRIGORE

Dat la cules 15.07.1964. Bun de tipar 23.11.1964. Apărut 1964. Tiraj 3000+140+25 legate. Hîrtie velină de 62 g/m², 700×1000/16. Coli editoriale 44,19. Coli de tipar 35,50. A. 10720/1964. C. Z. pentru bibliotecile mari 541.18. C. Z. pentru bibliotecile mici 541.

Întreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 93—95, București—R.P.R.
Comanda nr. 1540.



ERATĂ

Pagina	Rîndul	În loc de:	Se va citi:
168	4 jos	x^2	χ^2
170	1 jos	$^1C/_{Helm} + 1/_G\, C_{oui}$	$1/C_{Helm} + 1/C_{Gouy}$
285	11	$a_i p S_1$	$a_2 p S_1$
	13	$a_2 p S_{i-1}$	$a_i p S_{i-1}$
289	7	$\ldots - RT \ln p.$	$\ldots - RT \ln p_g.$
292	3 jos	$-\ln \frac{p_1}{p_s}$	$-\ln \frac{p_s}{p_1}$
299	12	$1 - n_2 x'_2$	$1 - x_2 x'_2$
302	4 jos	$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} = -\ldots$	$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} = \ldots$
333	2 jos	$\frac{kT^{1)}}{2}$	$\frac{kT^{1)}}{2} = 1$
396	9 jos	P_r	x_r
400	12	$p = m\bar{v}$	$P = m\bar{v}$
408	4 jos	$\left(1 - \frac{1}{}\right)\varphi_2 + \chi^2\varphi_2^2$	$\left(1 - \frac{1}{j}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2$

Scanned with OKEN Scanner